Aix Marseille

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE PROVENCE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

J. P. GALY

Licencié ès-Sciences

ETHERS ET MERCAPTALS CYCLOPROPANIQUES : PREPARATION ET ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE

Soutenue le *Septembre 1972 devant la Commission d'Examen*

MM. J. METZGER — *Président*

J. HURWIC
R. JACQUIER
A. LATTES
E.J. VINCENT

Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547004_0013

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE PROVENCE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

J. P. GALY

Licencié ès-Sciences

ETHERS ET MERCAPTALS CYCLOPROPANIQUES : PREPARATION ET ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE

Soutenue le *Septembre 1972 devant la Commission d'Examen*

MM. J. METZGER — *Président*

J. HURWIC
R. JACQUIER
A. LATTES
E.J. VINCENT — *Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
-BIBL.

UNIVERSITE DE PROVENCE

Président : F. BOREL

Secrétaire général : C. MOYNAULT

PROFESSEURS

M.M.	J. VALENSI	Mécanique Expérimentale des Fluides
	P. ROUARD	Physique générale
	P. DESNUELLE	Chimie biologique
	M. MERIGOUX	Physique industrielle
	C. FEHRENBACH	Astronomie
	A. FAVRE	Mécanique de l'atmosphère
	A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle
	G. CARPENI	Chimie
	Y. DOUCET	Physique
	J.M. SOURIAU	Méthodes mathématiques de la physique
	J. METZGER	Chimie organique
	L. FOURES	Mathématiques
	D. MALE	Physique
	G. BODIOU	Mathématiques appliquées
	M. NAUDET	Chimie des corps gras
	P. BOUSQUET	Physique
	P. PESTEIL	Physique
	P. CASAL	Mécanique rationnelle et appliquée
	G. GOUVERNET	Géologie appliquée
	A. VISCONTI	Physique théorique
	A. BLANCHARD	Mathématiques générales
	M. DUSSARDIER	Physiologie animale
	M. PERROT	Physique
	P. QUEZEL	Botanique
	E. CRAUSSE	Physique (Avignon)
	A. JULG	Chimie théorique
	S. TAXI (Mme)	Géologie historique
	F. TESSIER	Géologie générale
	M.L. FURNESTIN (Mme)	Biologie animale
	M. BERTRAND	Chimie
	J. TROMPETTE	Physique

M.M.	M. LAFFITTE	Chimie
	R. FRAISSE	Mathématiques
	C. BLANCHARD (Mme)	Mathématiques
	R. NEGRE	Biologie végétale
	R. COULON	Physique
	R. KERN	Minéralogie
	L. SIDERIADES	Physique
	J.M. SURZUR	Chimie organique
	H. CHANTREL	Physique de l'espace
	J. SOUGY	Géologie
	J. HERVE	Electronique
	H. BODOT	Chimie
	J. CHOUTEAU	Physiologie animale
	R. PHILIP	Physique
	L. CAPELLA	Minéralogie
	P. BILLARD	Mathématiques
	M. BONNEAU	Mathématiques
	J.C. TRAYNARD	Chimie industrielle
	C. CLARION (Mle.)	Mécanique des fluides
	A. PONS	Botanique
	A. GIRARDIE	Zoologie
	J.C. MAIRE	Chimie
	M. SIMON	Physiologie animale
	J. MANDELBROJT	Physique
	J.P. DAVID	Physique
	M. BIZOUARD	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.M.	R. AMAR	Zoologie
	L. DEVEZE	Biologie marine
	R. CHANDEBOIS (Mle)	Biologie animale
	H. GUENOCHE	Mathématiques appliquées
	F. BOREL	Techniques mathématiques de la physique
	F. PECAUT (Mme)	Mathématiques (Avignon)
	J. HENNEQUIN	Electronique
	S. GUEIRARD (Mle)	Pétrographie
	C. FEUGEAS	Chimie
	J. CABANÉ	Chimie
	G. RASIGNI	Physique
	S. COMBET	Chimie
	R. GARRON	Physique expérimentale
	M. CADILHAC	Physique
	B. WAEGELL	Chimie
	G. MARCHIS-MOUREN	Chimie biologique
	F. HALBWACHS	Physique (Avignon)
	R. PETIT	Physique
	M. HUGON	Psycho-physiologie
	M. PICHENOT (Mle)	Biologie végétale
	M. GILLET	Physique

M.M.	J.P. ROGGERO	Chimie (Avignon)
	L. SARDA	Biochimie
	C. ROMAN	Physiologie animale
	A. GILLET	Mathématiques
	S. MARTINUZZI	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M.M.	H. PATIN	Chimie
	J. CRESP	Biologie animale
	M. BENARROCHE	Physique
	H. TACHOIRE	Chimie
	E.J. VINCENT	Chimie
	L. VICENTE	Biologie animale
	J. MANUCEAU	Mathématiques
	R. GUERMEUR	Physique
	M. DELAAGE	Biochimie
	F. CATZIGRAS (Mle)	Géologie
	M. SIRUGUE (Mme)	Physique
	H. MERDY	Physique
	L. PUJOL	Chimie
	A. LAVAGNE	Biologie végétale
	J. GIUDICELLI	Biologie animale
	M. FOUGEREAU	Biochimie
	G. NOAT	Physiologie végétale
	R. BOUDET	Mathématiques
	R. STREIFF	Chimie
	J.P. BELAICH	Microbiologie
	P. NEUVILLE	Biologie végétale
	J.P. SOUBLIN	Mathématiques
	S. DELACHE (Mme)	Mathématiques

G. FARDOUX	Mathématiques (Chargé d'enseignement)
B. MORIN	Mathématiques (Chargé d'enseignement)
B. BALLET	Mathématiques (Chargé d'enseignement)

A mes parents

A ma femme

A mes enfants

Je remercie vivement Monsieur le Professeur J. METZGER de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le Jury de cette thèse et de la grande bienveillance qu'il a toujours témoignée à mon égard.

Je remercie également Messieurs les Professeurs R. JACQUIER et A. LATTES qui ont bien voulu accepter de juger ce travail malgré leurs nombreuses occupations.

Je remercie aussi Monsieur le Professeur J. HURWIC et je lui suis extrêmement reconnaissant d'avoir bien voulu s'intéresser à ce travail et me faire bénéficier de ses précieux conseils.

Je suis heureux de pouvoir exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur E.J. VINCENT pour l'intérêt constant qu'il a sans cesse porté à mon travail et pour les conseils éclairés qu'il m'a toujours prodigués. Je ne saurais oublier que ce n'est que grâce à son aide que j'ai pu poursuivre mes recherches. Je le prie de trouver ici le témoignage de toute ma gratitude.

Mademoiselle E. CIOTTI a assuré la dactylographie de cette thèse ; je la remercie pour sa souriante compétence.

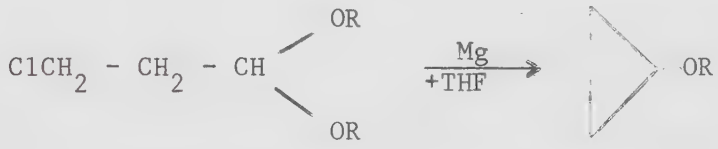
J'adresse enfin mes remerciements aux membres du laboratoire qui m'ont apporté leur aide amicale au cours de ce travail.

INTRODUCTION

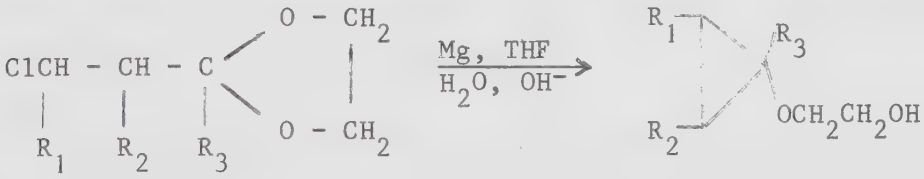
L'action des métaux sur les dérivés halogénés polyfonctionnels présente sans nul doute des perspectives fort séduisantes. En effet si, dans le cas d'une réaction normale, on trouve toujours à utiliser l'organométallique ainsi formé, les réactions anormales conduisent souvent à des cyclisations.

En particulier, en ce qui concerne l'action du magnésium sur les acétals d'aldehydes β halogénés, et malgré divers essais effectués sur le diethoxy-1,1 chloro-3 propane, terme le plus accessible de la série, aucun résultat positif n'avait jusqu'à présent été signalé.

Nous avons pu montrer que ces dérivés réagissent sur le magnésium dans le tétrahydrofuranne et conduisent, avec de bons rendements, aux éthers cyclopropaniques correspondants :

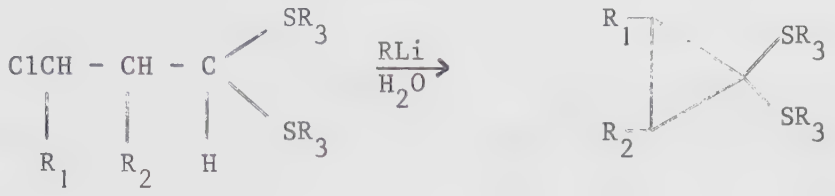


Nous avons effectué des essais sur divers dioxolannes substitués montrant que la réaction évoluait toujours dans le même sens et qu'elle permettait l'obtention de monoéthers du glycol et du cyclopropanol :



Nous nous sommes ensuite intéressés aux homologues soufrés de ces acétals, les mercaptals, espérant, par analogie avec la réaction précédente, aboutir aux thioéthers cyclopropaniques. Mais les dithocétals β halogénés sont sans action sur le magnésium même en

milieu tétrahydrofuranne. Ils réagissent par contre fort bien sur les organolithiens pour donner des mercaptals de cyclopropanones.



La structure de tous ces dérivés du cyclopropane a été confirmée par une étude spectrographique infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire.

En spectrométrie de masse, nous avons élucidé le comportement de nos dérivés oxygénés, mettant en évidence la migration d'un atome d'hydrogène des alcoxy cyclopropanes, postérieurement à la coupure du cycle. Il est à noter que ce réarrangement n'a pas lieu dans les monoéthers du glycol et du cyclopropanol.

La stabilité des éthers cyclopropaniques s'étant avérée remarquable, il nous a semblé intéressant d'étudier leur réactivité d'autant que le caractère éthylénique du cycle cyclopropane est un sujet aussi vaste que controversé. En effet, notre méthode de préparation permet d'obtenir un éther cyclopropanique d'une grande pureté, sans aucune trace d'isomère éthylénique. Nous avons étudié l'action du butoxy cyclopropane sur le brome, l'acide bromhydrique, les acides organiques et les dérivés organométalliques ainsi que son hydrolyse tant en milieu acide que basique. Nous avons ainsi eu confirmation d'une certaine "insaturation" du cycle cyclopropanique.

Si l'étude cryométrique ne nous a apporté que peu de renseignements sur la similitude entre le groupement cyclopropyl et une double liaison, elle a par contre montré que les monoéthers du glycol et du cyclopropanol formaient des complexes associés.

De plus, le composé non substitué présente une autoassociation nettement plus importante que celle des dérivés mono et disubstitués pour lesquels d'ailleurs elle est sensiblement du même ordre.

Ce phénomène nous ramène au caractère éthylénique du cycle cyclopropanique et l'un des moyens d'investigation les plus utilisés reste l'étude des propriétés diélectriques. Nous avons mesuré ces constantes diélectriques dans le benzène et nous avons calculé les moments dipolaires des éthers comme des mercaptals cyclopropaniques. Une comparaison tant avec les composés saturés correspondants qu'avec d'autres dérivés du cyclopropane nous a permis de conclure à l'existence d'un certain caractère éthylénique. De plus, nous avons pu estimer à 0,07D la contribution du groupement $-CH_2-$.

La dernière partie de notre travail concerne la structure électronique de ces composés. Une étude préliminaire menée selon la méthode E.H.T. nous a permis de choisir une conformation parmi les plus stables des monoéthers du glycol et du cyclopropanol.

Nous avons ensuite employé la méthode C.N.D.O.2 afin de mettre en évidence les charges nettes des différents atomes. La comparaison avec le cyclopropane montre l'évolution de la répartition électronique due à la substitution par un groupement éther.

Cette étude met en évidence que le caractère s des liaisons C-C du cycle augmente du cyclopropane aux éthers. Ce dernier point peut être relié à la réactivité et montre bien que la stabilité du cycle est augmentée par un substituant alcoxy.

Enfin, cette structure électronique trouve une confirmation supplémentaire dans les résultats des études de la résonance magnétique nucléaire du carbone 13, en particulier par les mesures des constantes de couplage $^{13}C-H$.

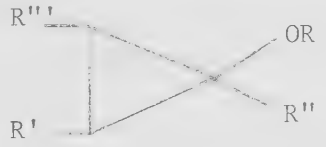
C H A P I T R E I.

REACTION DE CYCLISATION DES ACETALS β HALOGENES : PREPARATION D'ALCOXY CYCLOPROPANES

Les dialcoxy-1,1 chloro-3 propanes de formule générale

$$ClCH - CH - CH - C - (OR)_2$$
$$\quad\quad R' \quad R'' \quad R'''$$

réagissent sur le magnésium en milieu tétrahydrofuranne et conduisent, avec de bons rendements, aux éthers cyclopropaniques



Des essais effectués pour divers radicaux alcoxy (OCH_3, OC_2H_5, OC_3H_7, OC_4H_9, $-OCH_2-CH-(CH_3)_2$, $-OC_5H_{11}$, $-OCH_2CH_2O-$) et divers groupements alcoyle R', R'', R''' ($-CH_3$, $-C_2H_5$) ont montré que la réaction était générale.

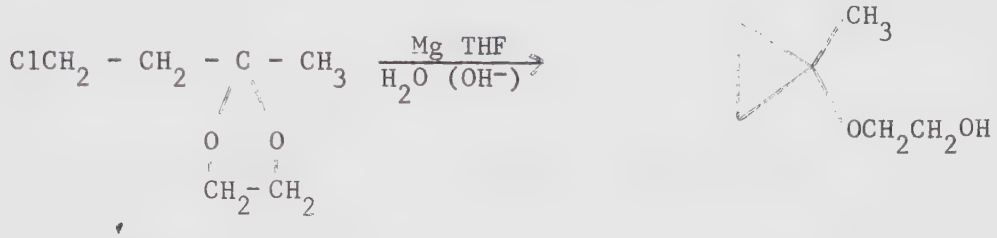
Les éthers cyclopropaniques sont des composés d'un accès relativement peu commode. Certaines méthodes de préparation sont cependant décrites. KRANTZ (1) obtient les trois premiers termes de la série par action du zinc sur le dibromo-1,3 alcoxy-2 propane. BRIDSON-JONES (2) isole l'isobutoxy cyclopropane dans le mélange obtenu par action du protoxyde d'azote sur l'éther de vinyle et d'isobutyle à 280°C et sous 500 athmosphères. SCHOLKOPF (3) en faisant agir le méthyl lithium sur les dichloro alcoxy méthanes, prépara un carbène de formule (CHOR) qu'il put condenser sur divers dérivés éthyléniques. TABUSHI (4) obtient le même résultat par action d'un organo magnésien de la forme $Ar\overset{|}{O}\underset{MgX}{|}CHOR$ sur un dérivé éthylénique.

LONGONE (5) prépara le tertiobutoxy cyclopropane par action du magnésien du bromure de cyclopropyle sur le perbenzoate de tertiobutyle. Enfin, depuis notre première publication sur ce sujet (6), on retrouve dans les travaux de DE PUY (7) une préparation du méthoxy cyclopropane par action du diazométhane sur le cyclopropanol en présence d'étherate de trifluorure de bore.

La difficulté de préparation de ces éthers cyclopropaniques résulte principalement de l'impossibilité d'utiliser la méthode classique de préparation des éthers par action d'un dérivé halogéné sur l'alcoolate correspondant, le cyclopropanol (8) se polymérisant trés facilement en milieu basique (9). Par ailleurs, la réaction inverse de condensation du bromo cyclopropane (10) sur un alcoolate ne peut être réalisée par suite de la faible mobilité de l'halogène.

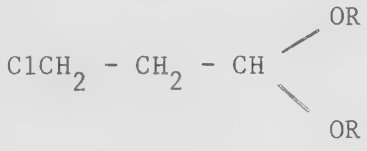
Nos essais selon ces deux modes d'obtention se sont d'ailleurs révélés infructueux. De plus, le bromo cyclopropane et le cyclopropanol ne peuvent guère être considérés comme des intermédiaires de synthèse intéressants. Leur préparation est en effet délicate et nécessite plusieurs étapes dont les rendements sont assez mauvais. L'intérêt porté à la préparation du cyclopropanol a d'ailleurs été mis en évidence par les différents travaux consacrés récemment à ce problème (11), (12), (13).

Nous avons alors essayé un autre mode d'obtention faisant intervenir les réactions "anormales" des cétals halogénés sur le magnésium. On sait, en effet, que les cétals α halogénés conduisent à des éthers d'énols et, en 1962, NORMANT et FEUGEAS (14) montrèrent que le β chloro éthyl-2 méthyl-2 dioxolanne-1,3 par action sur le magnésium dans le tétrahydrofuranne, et après hydrolyse alcaline, conduisait au monoéther du glycol et du méthyl-1 cyclopropanol :



Cependant, en ce qui concerne les acétals d'aldéhydes β halogénés, aucun résultat n'avait jusqu'à présent été signalé, malgré divers essais effectués, en particulier sur le diéthoxy-1,1 chloro-3 propane, terme le plus accessible de la série. Ces échecs peuvent d'ailleurs s'expliquer par un certain nombre de difficultés expérimentales qui compliquent l'analyse de la réaction. Le test de GILMAN étant parfois positif, on peut penser qu'il se forme un organomagnésien normal. Mais, après hydrolyse et extraction à l'éther, on ne retrouve que peu de produit dans la phase organique. D'autre part, à partir de la phase aqueuse, on obtient la dinitro-2,4 phényl hydrazone du priopionaldéhyde, ce qui semblerait aussi confirmer la formation d'un organomagnésien normal. Cette hypothèse est cependant contredite par les résultats négatifs des réactions de condensation. Enfin, si on distille directement le mélange réactionnel, sans précaution particulière, on n'isole pas, en première analyse, de produit défini autre que le solvant.

Pour l'étude de la réaction des acétals β halogénés sur le magnésium en milieu T.H.F., nous avons utilisé divers di-alcoxy-1,1 chloro-3 propane de formule générale :



en prenant divers radicaux alcoyle R

$$-CH_3,\ -C_2H_5,\ -C_3H_7,\ -C_4H_9,\ -CH_2-CH\begin{<}CH_3\\CH_3\end{>},\ C_5H_{11}$$

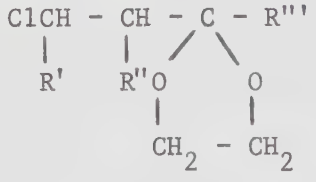
Les composés les plus lourds ($R = C_4H_9,\ C_5H_{11}$) ont été préparés par réaction d'échange en milieu acide. On déplace l'équilibre en distillant le méthanol ou l'éthanol ainsi formé :

$$ClCH_2\ CH_2\ CH\begin{<}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{>} + 2ROH \overset{H+}{\rightleftharpoons} ClCH_2\ CH_2\ CH\begin{<}OR\\OR\end{>} + 2EtOH$$

Mais d'une manière plus générale tous ces acétals ont été préparés selon une méthode dérivant de la technique de HIBBERT et WHELEN par action de l'acroléine, à froid, sur le mélange alcool-acide chlorhydrique (15) :

$$CH_2 = CH - C(=O) - H + ROH + HCl \longrightarrow ClCH_2 - CH_2 - CH\begin{<}OR\\OR\end{>}$$

Dans un deuxième temps, nous avons généralisé nos résultats à des acétals substitués du type :



dans lesquels R', R" et R"' sont des groupements méthyle ou éthyle.

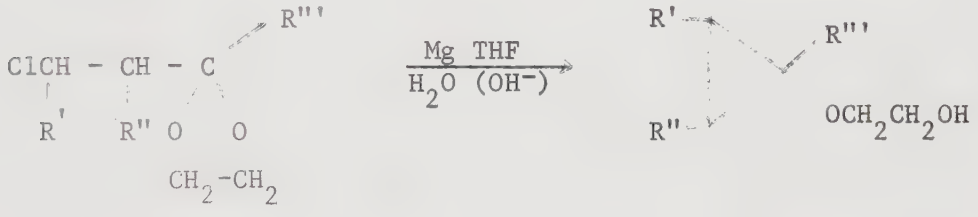
Ces dioxolannes ont souvent été préparés selon des techniques particulières qui seront signalées dans la partie expérimentale. Outre la technique de HIBBERT et WHELEN (15), il faut signaler la méthode de

CRAWFORD et KENYON (16) qui consiste à faire absorber un courant d'acide chlorhydrique par un mélange d'alcool, d'acroléïne et de chlorure de calcium.

Une combinaison de ces deux méthodes donne souvent d'excellents résultats.

Ces acétals ont été caractérisés par leurs constantes physiques (17) et leurs spectres infra-rouge qui présentent notamment les bandes caractéristiques de la fonction acétal dans la région 1200-1050 cm^{-1} (18), (19). Les spectres de résonance magnétique nucléaire confirment la structure établie : les déplacements chimiques des différents protons concordent en effet avec les valeurs attendues.

L'action des β chloroéthyl-2 dioxolanne-1,3, sur le magnésium dans le tétrahydrofuranne conduit, après hydrolyse alcaline, au monoéther du glycol et du cyclopropanol correspondant.

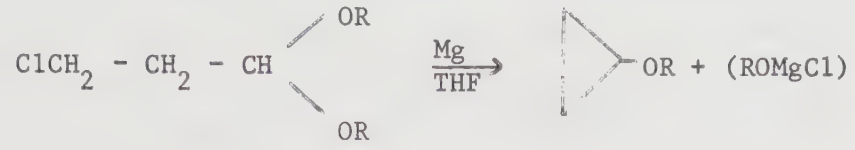


Dans le cas des cétals β halogénés non cycliques et en opérant de manière identique, on obtient le mélange alcoxy cyclopropane-alcool correspondant.

Mais, d'une part, l'éther cyclopropanique est entraîné par le tétrahydrofuranne dans la phase aqueuse dont il est difficilement extrait. Et, d'autre part, la rectification du mélange alcool-éther cyclopropanique présente en général des difficultés.

Ces difficultés sont évidemment accrues lorsque la température d'ébullition de ce mélange est proche de celle du T.H.F., ce qui est le cas pour le diéthoxy-1,1 chloro-3 propane qui donne un mélange réactionnel composé d'éthanol, d'éthoxy cyclopropane et de tétrahydrofuranne, de points d'ébullitions 78°C, 68°C et 65°C.

Pour ces raisons, nous avons par la suite opéré sans hydrolyse. Outre le solvant, le seul composé distillable est l'alcoxy cyclopropane.



Ce dernier est ensuite séparé du tétrahydrofuranne par rectification. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 70 % mais, par suite de difficultés d'extraction et de séparation, le rendement en produit pur obtenu varie entre 50 et 55 %.

Les éthers cyclopropaniques ont été caractérisés par leurs constantes physiques et le point de fusion de leur dinitro-2,4 phényl hydrazone, 150°C, identique à celui de la dinitro-2,4 phényl hydrazone du proprionaldéhyde (voir Chapitre V).

Les spectres infra-rouge des produits purs présentent un épaulement ou une bande étroite avant la forte absorption de 3000 cm^{-1}, épaulement auquel il est difficile d'attribuer une valeur précise (20).

En solution et avec un appareil plus dispersif, on constate la présence d'une bande étroite et d'intensité relativement faible vers 3090 cm^{-1} ; il apparaît en plus un épaulement ou une bande étroite d'intensité faible vers 3020 cm^{-1}.

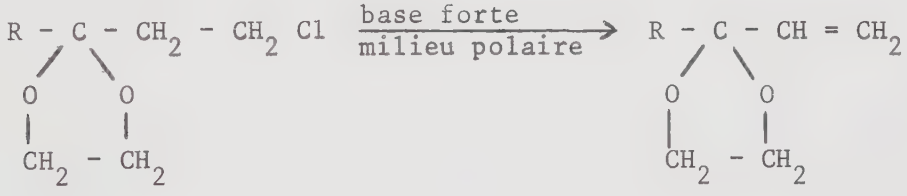
L'existence de ces deux bandes,dues aux vibrations de valence des CH_2 cyclopropaniques, s'ajoutant à l'absorption vers 1010 cm^{-1} attribuée à la déformation du cycle, confirme la présence d'un cycle cyclopropanique dans la molécule (21).

Les spectres de résonance magnétique nucléaire confirment la structure établie avec, notamment, un multiplet entre 0,1 et 1 ppm dont le déplacement chimique est caractéristique des protons du cycle cyclopropanique (22).

Enfin et pour confirmer de manière indiscutable la structure des composés obtenus, nous avons préparé le méthoxy cyclopropane par la méthode de KRANTZ. Cette technique qui fait appel à une cyclisation par le zinc donne un éther brut qu'il est difficile de purifier. Le spectre infra-rouge en particulier présente une bande d'absorption due à une double liaison. Par ailleurs, il est superposable à celui du composé obtenu par l'action sur le magnésium.

Pour les dérivés substitués, le problème de la stéréochimie de la molécule se pose. Cette étude, qui donnerait certainement lieu à des développements intéressants, n'a pas été abordée dans le cadre de ce travail.

Nous pensons que l'on peut interpréter l'action des acétals β halogénés sur le magnésium comme une réaction intramoléculaire portant sur un composé intermédiaire de structure organomagnésienne ou voisine. On doit en effet se placer dans les conditions de la réaction de GRIGNARD et, si on se place dans les conditions d'une élimination, il ne se forme pas les mêmes produits :



Le deuxième stade de la réaction consisterait en une réaction d'élimination de ce composé organomagnésien intermédiaire :

On pourra d'ailleurs rapprocher cette deuxième étape de la déalcoxybromation des éthers γ bromés : les dérivés organomagnésiens de ces derniers conduisent, par élimination, à des hydrocarbures cyclopropaniques (23) :

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés sur les composés purs à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER modèle infracord. La plupart des produits ont aussi été spectrographiés en solution dans CCl_4 sur un appareil PERKIN-ELMER, modèle 125.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés avec des appareils VARIAN, modèle A60 ou JEOL, C60H, sur des solutions dans CCl_4, le tétraméthylsilane étant toujours utilisé comme référence interne. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm.

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées sur AEROGRAPH 600 avec une colonne DEGS 10 % chromosorb W 45/60 mesh ou oxydipropionitrile chromosorb 45/60 mesh, les chromatographies préparatives sur AEROGRAPH 90P4.

Nous tenons à remercier tout particulièrement les Centres de Spectrographie infra-rouge, de Résonance Magnétique Nucléaire et de Microanalyse du Département de Chimie Organique de la FACULTE DES SCIENCES DE MARSEILLE, ainsi que le Service de Microanalyse de la FACULTE DES SCIENCES DE PARIS.

DIMETHOXY-1,1 CHLORO-3 PROPANE

- Préparation :

On fait barboter HCl gazeux et sec dans 120 g de méthanol anhydre (distillé sur magnésium). L'acide chlorhydrique est séché par passage dans l'acide sulfurique. On ajoute ainsi environ 60 g (1,5 mole) d'acide, le mélange étant maintenu à -10°C. Puis, en agitant vigoureusement, on ajoute 84 g (1,5 mole) d'acroléine goutte à goutte. Une fois l'addition terminée, on laisse revenir le mélange à température ambiante, puis on effectue une hydrolyse basique (NH_4Cl-NH_4OH). On vérifie que la couche organique récupérée est bien neutre ; on sèche et on rectifie sous pression partielle. On obtient 101,5 g (0,6 mole) de diméthoxy-1,1 chloro-3 propane (24) de température d'ébullition :

Eb_9 = 45 n_D^{20} = 1,4170 R^{dt} 40 %

Analyse $C_5H_{11}O_2Cl$ Calc. % C 43,35 H 8,01

Tr. % 43,65 8,14

Spectre I.R. : 1155, 1125 et 1060 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 2 (2H, sext), 3,25 (6H, s), 3,5 (2H, tr), 4,5 (1H, tr)

- Action sur le Magnésium :

Dans un tricol muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on place 0,15 mole de magnésium (3,6 g) dans du T.H.F. Après avoir décapé le métal avec un peu de dibromo éthane, on ajoute doucement 0,15 mole de diméthoxy-1,1 chloro-3 propane (20,7 g). L'attaque se fait assez bien, et la solution devient jaune-vert, puis un précipité grisâtre se forme peu à peu. Une fois la réaction terminée, on évapore sous pression réduite ; le mélange récupéré est séché, puis

distillé. On obtient 5 g (0,07 mole de méthoxy cyclopropane (rendement 47 %) de point d'ébullition :

$Eb_{760} = 45°$ $\qquad n_D^{0°C} = 1,3893$

Analyse C_4H_8O $\qquad$ Calc. % C 66,72 $\qquad$ H 11,20

Tr. % 66,19 $\qquad$ 11,32

Spectre I.R. : 3090, 3010 et 1010 cm^{-1}

1225, 1145, 1095 et 1065 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 0,4 (4H, m), 3,1 (1H, m), 3,25 (3H, s)

DIETHOXY-1,1 CHLORO-3 PROPANE

- Préparation :

On procède comme précédemment à partir de 200 g d'éthanol, 80 g d'acide chlorhydrique et 112 g d'acroléine. On obtient 143 g de diéthoxy-1,1 chloro-3 propane (25) (rendement 43 %) de point d'ébullition :

$Eb_{15} = 66°C$ $\qquad n_D^{20} = 1,4210$

Analyse $C_7H_{15}O_2Cl$ $\qquad$ Calc. % C 50,49 $\qquad$ H 9,08

Tr. % 50,13 $\qquad$ 9,14

Spectre I.R. : 1165, 1120 et 1050 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 1,2 (6H, tr), 2 (2H, sext), 3,5 (6H, m), 4,7 (1H, tr)

- Action sur le Magnésium :

L'action sur le magnésium se fait de manière habituelle, mais le mélange réactionnel n'est pas séparable par distillation. On se sert alors de la chromatographie préparative et on isole l'éthoxy-cyclopropane :

Eb_{760} = 68°C

Analyse $C_5H_{10}O$ Calc. % C 69,83 H 11,72
Tr. % 69,49 11,60

Spectre I.R. : 3020, 1000, 1215, 1170, 1100 et 1055 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 0,4 (4H, m), 1,15 (3H, tr), 3,2 (1H, m), 3,45 (2H, q)

DIPROPOXY-1,1 CHLORO-3 PROPANE

- Préparation :

On procède comme précédemment, à partir de 127 g de propanol (séché sur K_2CO_3 puis distillé), 40 g d'acide chlorhydrique et 56 g d'acroléine. On obtient 79,5 g de dipropoxy-1,1 chloro-3 propane (rendement 41 %) de point d'ébullition :

Eb_{20} = 87°C n_D^{20} = 1,4270

Analyse : $C_9H_{19}O_2Cl$ Calc. % C 55,58 H 9,85
Tr. % 55,37 99,89

Spectre I.R. : 1170, 1120 et 1050 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 0,9 (6H, tr), 1,5 (4H, m), 2 (2H, sext), 3,5 (6H, m), 4,7 (1H, tr)

- Action sur le Magnésium :

L'action sur le magnésium se fait de manière habituelle sur 0,1 mole d'acétal (19,5 g) et on obtient 4,5 g de propoxy cyclopropane avec un rendement de 54 % en tenant compte de l'acétal récupéré :

Eb_{760} = 92°C $\quad n_D^{22}$ = 1,3980

Analyse $C_6H_{12}O$ Calc. % C 72,06 H 12,10
Tr. % 71,81 11,67

Spectre I.R. : 3050, 1010, 1215, 1175, 1100 et 1060 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 0,4 (4H, m), 0,9 (3H, m), 1,45 (2H, m), 3,15 (1H, m), 3,35 (2H, tr)

DIBUTOXY-1,1 CHLORO-3 PROPANE

- Préparation :

On procède comme précédemment à partir de 200 g de butanol (séché sur K_2CO_3 puis distillé) 40 g d'acide chlorhydrique et 62 g d'acroléine. On obtient 84 g de dibutoxy-1,1 chloro-3 propane (rendement 34 %) de point d'ébullition :

Eb_{10} = 123°C $\quad n_D^{21}$ = 1,4316

Analyse $C_{11}H_{23}O_2Cl$ Calc. % C 59,38 H 10,42
Tr. % 59,56 10,13

Spectre I.R. : 1165, 1120 et 1050 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 0,95 (6H, m), 1,45 (8H, m), 1,95 (2H, sext) 3,5 (6H, m), 4,55 (1H, tr)

- Action sur le Magnésium :

L'action sur le magnésium se fait de manière habituelle, à partir de 33,5 g d'acétal et 3,6 g de magnésium. On obtient 7 g de butoxy cyclopropane (rendement 50 % car on récupère 6 g d'acétal).

Eb_9 = 23°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4067

Analyse $C_7H_{14}O$ Calc. % C 73,75 H 12,38
Tr. % 74,04 11,98

Spectre I.R. : 3090, 3010, 1010, 1210, 1175, 1095 et 1170 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 0,4 (4H, m), 0,9 (3H, m), 1,4 (4H, m), 3,1 (1H, m), 3,4 (2H, m)

DIISOBUTOXY-1,1 CHLORO-3 PROPANE

- Préparation :

On procède de manière habituelle, à partir de 142 g d'isobutanol, 40 g d'acide chlorhydrique et 54 g d'acroléine. On obtient 106 g de diisobutoxy-1,1 chloro-3 propane (rendement 48 %) :

Eb_9 = 105°C $\quad n_D^{21}$ = 1,4280

Analyse $C_{11}H_{23}O_2Cl$ Calc. % C 59,38 H 10,42
Tr. % 59,53 10,46

Spectre I.R. : 1165, 1120 et 1050 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 3,5 (6H, m), 0,9 (12H, d), 1,95 (4H, m), 4,6 (1H, tr)

- Action sur le Magnésium :

L'action sur le magnésium se fait comme précédemment à partir de 44,5 g d'acétal et de 4,8 de magnésium. On obtient 12,5 g d'isobutoxy cyclopropanone (Rendement 55 %) :

Eb_{760} = 112°C n_D^{22} = 1,4034

Analyse $C_7H_{14}O$ Calc. % C 73,75 H 12,38
Tr. % 73,65 12,24

Spectre I.R. : 3090, 3010, 1010, 1170, 1095 et 1060 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 0,4 (4H, m), 0,9 (6H, d), 1,75 (1H, m), 3,1 (1H, m), 3,2 (2H, d)

DIPENTOXY-1,1 CHLORO-3 PROPANE

- Préparation :

On procède comme précédemment à partir de 136 g de pentanol, 30 g d'acide chlorhydrique et 39 g d'acroléine. On obtient 62 g de dipentoxy-1,1 chloro-3 propane (Rendement 35 %) :

$Eb_{1,5}$ = 110°C n_D^{19} = 1,4375

Analyse $C_{13}H_{27}O_2CL$ Calc. % C 62,57 H 10,87
Tr. % 62,82 11,02

Spectre I.R. : 1165, 1120 et 1050 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 0,9 (6H, m), 1,4 (12H, m), 1,95 (2H, sext), 3,5 (6H, m), 4,55 (1H, tr)

- Action sur le Magnésium :

L'action sur le magnésium se fait de manière habituelle, à partir de 37,5 g d'acétal sur 3,6 g de magnésium. On obtient 8 g de pentoxy cyclopropane (Rendement 51 %) :

Eb_{32} = 59°C n_D^{23} = 1,4120

Analyse $C_8H_{16}O$ Calc. % C 75,06 H 12,60
Tr. % 75,03 12,75

Spectre I.R. : 3090, 3010, 1010, 1210, 1175, 1095 et 1060 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 0,4 (4H, m), 0,9 (3H, m), 1,4 (6H, m), 3,1 (1H, m), 3,4 (2H, m)

β CHLORO ETHYL-2 DIOXOLANNE-1,3

- Préparation :

On procède comme précédemment, à partir de 120 g de glycol, 40 g d'acide chlorhydrique et 80 g d'acroléine. On obtient 100 g de β chloro éthyl-2 dioxolanne-1,3 (Rendement 51 %) :

Eb_{14} = 64°C n_D^{20} = 1,4480

Analyse $C_5H_9O_2Cl$ Calc. % C 43,99 H 6,65
Tr. % 44,04 6,58

Spectre I.R. : 1160, 1135 et 1040 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 2,1 (2H, sext), 3,6 (2H, tr), 3,9 (4H, m), 4,95 (1H, tr)

- Action sur le Magnésium :

L'action sur le magnésium se fait de manière habituelle, sur 13,7 g de dioxolanne-1,3 et 2,4 g de magnésium, mais une fois la réaction terminée, on procède à une hydrolyse basique. On récupère la couche organique, on extrait la couche aqueuse à l'éther et on sèche. Enfin, on distille sous pression réduite. On obtient 6,3 g de monoéther du glycol et du cyclopropanol (Rendement 62 %) :

Eb_{10} = 53°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4360

Analyse $C_5H_{10}O_2$ Calc. % C 58,87 H 9,88
Tr. % 58,62 9,74

Spectre I.R. : 3100, 3020, 3010, 1015, 1215, 1180, 1090 et 1060 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 0,4 (4H, m), 3,3 (1H, m), 3,55 (5H, m)

β CHLORO PROPYL DIOXOLANNE-1,3

- Préparation (26) :

On fait barboter HCl sec dans 120 g de glycol anhydre. On ajoute 14 g de Na_2SO_4 puis, vers -10°C, et en agitant vigoureusement, on additionne 49 g de crotonaldéhyde (0,7 mole). On laisse revenir à température ambiante. On verse le liquide dans une solution de K_2CO_3, on neutralise et on extrait à l'éther. On sèche sur K_2CO_3. On obtient 70 g de β chloro propyl-2 dioxolanne-1,3 (Rendement 67 %) de température d'ébullition :

$Eb_{3,5}$ = 53°C $\quad n_D^{23}$ = 1,4451

Analyse $C_6H_{11}O_2Cl$ Calc. % C 47,86 H 7,37 Cl 23,56
Tr. 47,66 7,23 23,47

Spectre I.R. : 1100, 1050, 1010 et 940 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 1,55 (3H, d), 1,95 (2H, m), 3,9 (4H, m), 4,15 (1H, m), 4,9 (1H, m)

- Action sur le Magnésium :

Sur 3,8 g de magnésium (0,15 mole) on fait agir, dans le T.H.F. 22,7 g d'acétal précédent (0,15 mole). L'attaque se fait bien et la solution se colore en brun. Un léger précipité gris apparaît. Une fois l'attaque terminée, on fait l'hydrolyse basique (NH_4Cl - NH_4OH) et il se forme deux couches. On récupère la couche organique, on extrait plusieurs fois à l'éther la couche aqueuse et on sèche sur K_2CO_3. On chasse les solvants et on distille. On obtient 12,9 g de monoéther du glycol et du méthyl-2 cyclopropanol (Rendement 74 %) de température d'ébullition :

$Eb_{1,4}$ = 42°C $\quad n_D^{23}$ = 1,4348

Analyse $C_6H_{12}O_2$ Calc. % C 62,12 H 10,43
Tr. % 61,61 10,05

Spectre I.R. : 3090, 1060 et 1010 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 0,1 à 1 (3H, m), 1,1 (3H, m), 2,9 (1H, m), 3,2 (1H, sext), 3,6 (4H, m)

α METHYL β CHLORO ETHYL-2 DIOXOLANNE-1,3

- Préparation :

Dans 120 g de glycol distillé, on fait barboter HCl sec. On ajoute 12 g Na_2SO_4, puis à -5°C, 49 g de métacroléine distillée. Le produit

de la réaction est ensuite neutralisé avec une solution de K_2CO_3 puis extrait à l'éther. Après séchage sur K_2CO_3 on recueille 56 g de produit (Rendement 57 %) :

Eb_2 = 44 - 47°C $\quad n_D^{23}$ = 1,4477

Analyse $C_6H_{11}O_2Cl$		C	H	Cl
	Calc. %	47,88	7,37	23,56
	Tr. %	47,95	7,29	23,80

Spectre I.R. : 1100, 1070, 1050 et 940 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 1 (3H, d), 1,95 (1H, m), 3,50 (2H, m), 3,8 (4H, m), 4,7 (1H, d)

- Action sur le Magnésium :

On procède de manière habituelle sur 3,8 g de magnésium dans le T.H.F. On fait agir 22,7 g (0,15 mole) de produit. La réaction se fait bien. Après hydrolyse basique, la couche organique est distillée et on obtient 11,2 g de monoéther du glycol et du méthyl-2 cyclopropanol (Rendement 65 %) de température d'ébullition $Eb_{1,5}$ = 44°C et d'indice n_D^{24} = 1,4343, dont les spectres I.R. et de R.M.N. sont absolument superposables à ceux du même produit obtenu à partir du β chloro propyl-2 dioxolanne-1,3.

α ETHYL β CHLORO ETHYL-2 DIOXOLANNE-1,3

- Préparation :

Dans 135 g de glycol anhydre, on fait barboter HCl sec, puis on ajoute 15 g de sulfate de magnésium calciné et, goutte à goutte, en

agitant bien et en maintenant la température à -10°C, 73,5 g d'α éthyl acroléine. Après hydrolyse basique, on récupère la couche organique (inférieure) puis on extrait à l'éther. On achève de neutraliser avec une solution de carbonate de potassium. On sèche et on distille. On obtient 71 g (Rendement 50 %) d'α éthyl β chloro éthyl-2 dioxolanne-1,3 :

$Eb_{0,05}$ = 41 - 42°C n_D^{24} = 1,4520

Analyse $C_7H_{13}O_2Cl$		C	H	Cl
	Calc. %	51,08	7,96	21,55
	Tr. %	50,58	7,80	21,70

Spectre I.R. : 1100, 1060, 1040 et 940 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 1 (3H, tr), 1,4 à 1,8 (3H, m), 3,6 (2H, d), 3,9 (4H, m), 4,85 (1H, d)

- Action sur le Magnésium :

On fait agir 16,5 g (0,1 mole) de dioxolanne précédent sur 2,5 g de magnésium dans le T.H.F. Le mélange se colore en brun et, après hydrolyse alcaline, la couche organique et les extraits éthérés sont séchés sur $MgSO_4$. On obtient 8,9 g de monoéther du glycol et de l'éthyl-2 cyclopropanol :

$Eb_{0,08}$ = 32°C n_D^{25} = 1,4360

Analyse $C_7H_{14}O_2$		C	H
	Calc. %	64,57	10,84
	Tr. %	64,78	11,03

Spectre I.R. : 3400, 3080, 1065 et 1020 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 0,1 à 0,9 (3H, m), 1,1 (3H, m), 1,4 (2H, m), 2,95 (1H, m), 3,2 (1H, m), 3,6 (4H, m)

α METHYL β CHLORO PROPYL-2 DIOXOLANNE-1,3

- Préparation :

On fait barboter HCl sec dans 150 g de glycol anhydre puis, après avoir ajouté 10 g de sulfate de magnésium calciné, on additionne goutte à goutte et en maintenant la température à -10°C, 110 g de diméthyl-2,3 acroléine (27). Le mélange réactionnel devient noir. Après neutralisation et extraction à l'éther, on obtient 100 g (Rendement 47 %) d'α méthyl β chloro propyl-2 dioxolanne-1,3 :

$Eb_{0,04}$ = 45 - 46°C n_D^{25} = 1,4508

Analyse $C_7H_{13}O_2Cl$ Calc. % C 51,08 H 7,96 Cl 21,55
Tr. % 51,00 7,91 21,27

Spectre I.R. : 1110, 1070, 1050 et 940 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 1 (3H, 2d), 1,5 (3H, 2d), 1,7 (1H, m), 3,9 (4H, m), 4,25 (1H, m), 4,7 (1H, m)

- Action sur le Magnésium :

Sur 2,5 g de magnésium dans le T.H.F., décapé par un peu de dibromo éthane, on fait agir 16,5 g (0,1 mole) de dioxolanne précédent. L'attaque se fait bien et la solution se colore en brun. Après hydrolyse basique, la couche organique et les extraits éthérés sont rassemblés et séchés. Après distillation, on sépare 9,5 g (Rendement 73 %) de monoéther du glycol et du diméthyl-2,3 cyclopropanol :

Eb_8 = 70°C n_D^{25} = 1,4376

Analyse $C_7H_{14}O_2$ Calc. % C 64,57 H 10,84
Tr. 64,56 10,76

Spectre I.R. : 3400, 3080, 1065 et 1020 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 0,3 à 0,9 (2H, m), 1 (6H, m), 2,8 à 3,2 (2H, m), 3,6 (4H, m)

α METHYL β CHLORO BUTYL-2 DIOXOLANNE-1,3

- Préparation :

Dans 95 g de glycol, on fait buller HCl anhydre 40 minutes puis on ajoute goutte à goutte et à froid (-10°C) 33 g d'α méthyl β éthyl acroléine (28). La solution noircit au fur et à mesure de l'addition : on obtient une seule phase qu'on laisse revenir à température ambiante. On effectue une hydrolyse basique puis on extrait à l'éther. On sèche sur K_2CO_3. On distille et on rectifie. On obtient 29,5 g de dioxolanne (Rendement 49 %) :

$Eb_{0,5}$ = 53°C n_D^{27} = 1,4529

Analyse $C_8H_{15}O_2Cl$		C	H	Cl
	Calc. %	53,83	8,47	19,85
	Tr. %	53,87	8,41	19,78

Spectre I.R. : 1110, 1090, 1030 et 930 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 1 (6H, m), 1,45 (2H, m), 2 (1H, m), 3,3 (2H, m), 3,9 (4H, m)

- Action sur le Magnésium :

Sur 1,3 g de magnésium on additionne 9 g (0,05 mole) de dioxolanne. Après hydrolyse basique et extraction à l'éther, on distille la couche organique et on obtient 5,3 g de monoéther du glycol et du

méthyl-2 éthyl-3 cyclopropanol (Rendement 73 %) :

$Eb_{0,8}$ = 53°C n_D^{24} = 1,4374

Analyse $C_8H_{16}O_2$ Calc. % C 66,72 H 11,20
Tr. % 65,89 11,03

Spectre I.R. : 1060 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 0,4 (2H, m), 1 (6H, m), 1,3 (2H, m), 2,95 (2H, m), 3,6 (4H, m)

ETHYL-2 α METHYL β CHLORO ETHYL-2 DIOXOLANNE-1,3

- Préparation :

On utilise la méthode de SALMI (29) en utilisant le chloroforme comme solvant et en se plaçant en solution très diluée. 20,5 g de chloro-1 méthyl-2 pentanone-3 (30) sont placés avec 14 g de glycol et 0,2 g d'acide para-toluène sulfonique dans 550 cm^3 de chloroforme. On laisse acétaliser, et quand 3,3 cm^3 d'eau se sont formés, on neutralise avec 150 g de glace et 150 g d'une solution N de soude. On lave deux fois à l'eau la couche organique et on sèche sur $MgSO_4$, après avoir éliminé les solvants à l'évaporateur rotatif. On obtient 4 g (Rendement 15 %) de produit :

$Eb_{0,07}$ = 27°C n_D^{25} = 1,4529

Analyse $C_8H_{15}O_2Cl$ Calc. % C 53,83 H 8,47 Cl 19,86
Tr. % 53,73 8,23 19,74

Spectre I.R. : 1100, 1060, 1040 et 920 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 1 (6H, m), 1,45 (2H, m), 2 (1H, m), 3,3 (2H, m), 3,9 (4H, m)

- Action sur le Magnésium :

L'action de 3 g de dioxolanne sur 0,5 g de magnésium se fait de manière habituelle, après hydrolyse alcaline et extraction à l'éther, on sèche sur $MgSO_4$. On obtient 1,4 g de monoéther du glycol et de 1'éthyl-1 méthyl-2 cyclopropanol :

$Eb_{0,05}$ = 28°C $\quad n_D^{25}$ = 1,4391

Analyse $C_8H_{16}O_2$ Calc. % C 66,72 H 11,20

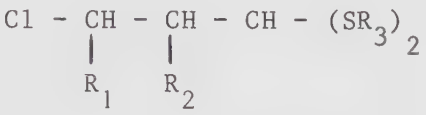
Tr. % 66,91 11,38

Spectre R.M.N. : 0 à 0,1 (3H, m), 1 (6H, m), 1,5 (2H, m), 3,5 (5H, m).

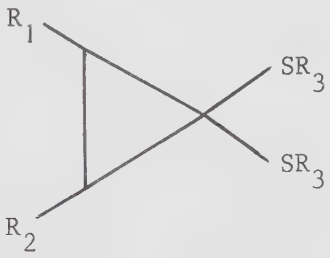
C H A P I T R E II

SYNTHESE DE DITHIOCETALS DE CYCLOPROPANONES PAR ACTION DU BUTYL LITHIUM SUR LES MERCAPTALS β HALOGENES

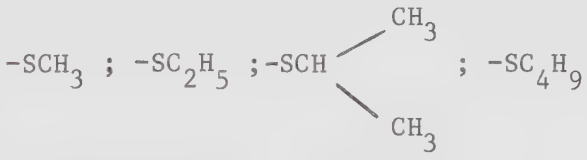
Les mercaptals β halogénés de formule générale :



réagissent sur le butyl lithium et conduisent, avec de bons rendements, aux dithiocétals de cyclopropanones :



Des essais de synthèse effectués pour divers radicaux thioalcoxy :



et divers groupements alcoyle R_1 et R_2 (H ; CH_3 ; C_2H_5) ont montré que la réaction était générale et pouvait constituer une intéressante voie d'accès aux mercaptals de cyclopropanones.

Malgré les nombreux essais qui y furent consacrés, les cyclopropanones restent d'une préparation relativement peu commode et les recherches se sont orientées vers la préparation de leurs dérivés. Les cétals de cyclopropanones en particulier (31), (32), (33), ont fait l'objet de nombreux travaux, tandis que les dithiocétals correspondants ont été beaucoup moins étudiés. SHOLPKOFF (34) prépare le diméthylthio-1,1 diéthoxy-2,2 et le diméthylthio-1,1 méthyl-2 propoxy-3 cyclopropane par action du diméthylthiocarbène $C-(SCH_3)_2$ sur les dérivés éthyléniques correspondants.

SEEBACH, JONES et COREY (35) montrent que certains chloro alcoyl-2 dithianes-1,3 réagissent avec le butyl lithium en donnant des cycloalcoyl-2 dithianes-1,3.

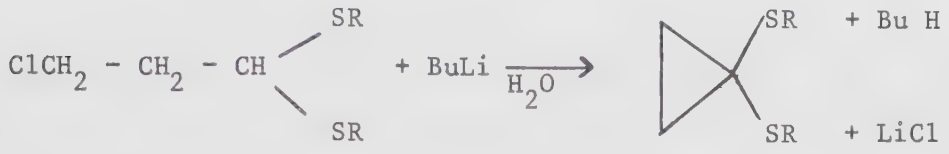
Enfin, à la même époque que notre première publication sur ce sujet (36) BRANDSMA et LAMBERT (37) préparent le diméthylthio-1,1 et le diéthylthio-1,1 cyclopropane par action de l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide sur les mercaptals halogénés correspondants.

Ces dithiocétals sont des composés encore mal connus et d'un accès peu commode. Pour les préparer nous mettons à profit les réactions "anormales" des dithiocétals halogénés sur les organométalliques. En effet, si l'action des cétals halogénés sur divers dérivés organométalliques, étudiée par GURNOS JONES et LAW (38), conduit à la substitution de l'halogène par le groupement alcoyle ou aryle avec des rendements de l'ordre de 50 à 60 % :

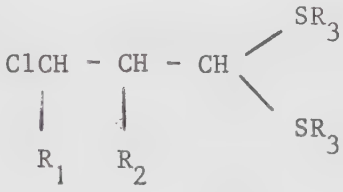
$$X - CH_2 - CH_2 - CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow[\Phi Li]{BuLi} Bu - CH_2 - CH_2 - CH(OC_2H_5)_2$$

par contre, en ce qui concerne les dithiocétals β halogénés non cycliques aucun résultat n'a jusqu'à présent été signalé. Notre travail concernera donc les mercaptals β halogénés et leur action sur les dérivés organo-

métalliques. Nous avons pu montrer que les mercaptals réagissent sur ces derniers, le butyl lithium notamment, et, qu'après hydrolyse, ils conduisent avec de bons rendements aux dithiocétals de cyclopropanones correspondants :

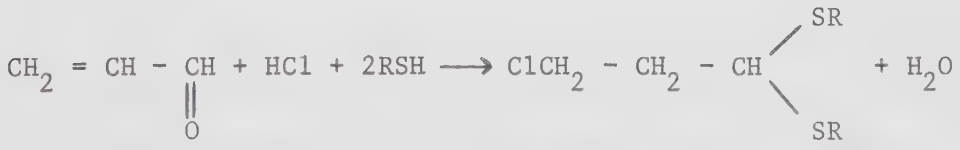


Pour étudier et généraliser cette réaction, nous nous sommes intéressés aux bisalcoylthio-1,1 chloro-3 propanes de formule générale :

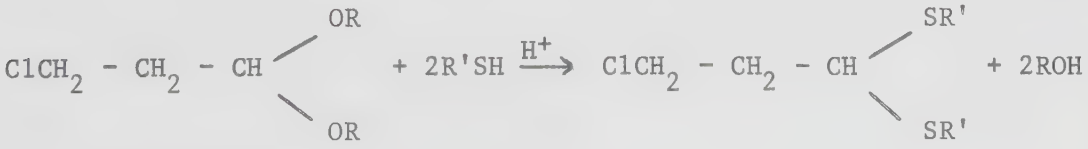


les groupements alcoyle R_1 et R_2 pouvant varier (H ; CH_3 ; C_2H_5) de même que les groupements alcoylthio (SCH_3 ; SC_2H_5 ; $SCH-(CH_3)_2$; SC_4H_9).

Ces dithiocétals ont été préparés soit par action directe, à froid, d'un mercaptan sur l'aldéhyde éthylénique correspondant en présence d'un courant d'acide chlorhydrique :



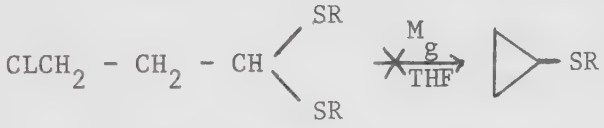
soit selon une méthode dérivant de la technique de ROTHSTEIN (39) qui consiste en une réaction d'échange en milieu acide fort entre un cétal halogéné et un mercaptan :



Cette deuxième méthode nous a d'ailleurs donné les meilleurs résultats. Les cétals de départ peuvent être remplacés par les dioxolannes correspondants, pour la préparation desquels on se réfèrera au Chapitre précédent.

Ces mercaptals β halogénés ont été caractérisés par leurs constantes physiques. Les spectres infra-rouge présentent les bandes caractéristiques des divers groupements thioalcoxy, en accord avec l'étude de BOONSTRA et RINZEMA (40). Les spectres de résonance magnétique nucléaire confirment la structure établie : les déplacements chimiques des divers protons concordent en effet avec les valeurs attendues.

Les dithiocétals β halogénés sont des composés incolores et légèrement sirupeux ; leur odeur est tenace et extrèmement désagréable. Ils se conservent de manière relativement satisfaisante et leur stabilité est même supérieure à celle de leurs homologues oxygénés. Leur halogène semble moins mobile car, contrairement aux cétals β halogénés, ils ne réagissent pas sur le magnésium dans le tétrahydrofuranne et on n'obtient pas de thioéther du cyclopropanol : on récupère le produit de départ inchangé.



Ils réagissent par contre sur les organo lithiens pour donner, avec de bons rendements, des dithiocétals de cyclopropanones. Le butyl lithium étant préparé dans l'éther anhydre selon la technique de GILMAN (41), on le laisse revenir à température ambiante et on additionne le mercaptal en agitant. Ensuite, et tout en continuant l'agitation, on place le mélange réactionnel à reflux (une lampe suffit) durant deux à quatre heures, temps pendant lequel il se forme un abondant précipité blanc. Après hydrolyse et extraction à l'éther, on sèche et on distille. Le dithiocétal de cyclopropanone est ensuite rectifié.

En général, nous avons procédé avec des quantités de butyl lithium doubles de celles du mercaptal halogéné, comme l'indiquent GURNOS JONES et LAW (38) dans le cas des cétals ; cependant, un essai effectué avec un mélange équimoléculaire n'a pas sensiblement diminué le rendement.

Il en est de même si on supprime le chauffage à reflux ou si on remplace le butyl lithium par le phényl lithium ; par contre, avec le méthyl lithium et en opérant dans les mêmes conditions, on n'obtient que 12 % de dithiocétal de cyclopropanone et on récupère les deux tiers du dérivé halogéné.

Les mercaptals de cyclopropanones ont été caractérisés par leurs constantes physiques. Les spectres infra-rouge, en plus de l'absorption des divers groupement alcoylthio, présentent les bandes caractéristiques du cycle cyclopropane, notamment vers 3080 cm^{-1} pour les composés ayant au moins un groupement CH_2 cyclopropanique (22).

Les spectres de masse et de résonance magnétique nucléaire confirment la structure établie ; ces derniers présentent notamment un signal vers 1 ppm et en deça dû aux protons cyclopropaniques déblindés par les deux atomes de soufre (42).

Nous ne pensons pas que cette réaction puisse s'expliquer de manière satisfaisante au moyen d'un mécanisme d'élimination. En effet, ROTHSTEIN par action d'une base forte sur un mercaptal de type

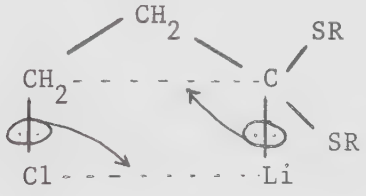
$$Cl - \underset{\underset{R}{|}}{CH} - CH_2 - CH(SEt)_2$$

isole le dithiocétal de cétène correspondant $RCH_2 - CH = C - (SEt)_2$ alors que la même réaction effectuée sur un composé ne présentant pas d'hydrogène adjacent aux groupements thioalcoxy $Cl - CH_2 - CH_2 - CR - (SEt)$

conduit au mercaptal éthylénique correspondant $CH_2 = CH - CR\ (SEt)_2$.

Le travail de ROTHSTEIN et de ses collaborateurs met en évidence la très grande mobilité de l'hydrogène adjacent aux deux groupements alcoylthio d'un mercaptal dérivant d'un aldéhyde. Partant de ces travaux et du mécanisme qu'ils lui suggèrent, S.OAE étudie et confirme l'acidité d'un tel atome d'hydrogène (43). Il montre enfin que cette acidité anormalement grande, surtout comparée à celle des cétals correspondants, ne peut s'expliquer que par la contribution des orbitales 3d du soufre à la liaison C-S.

Cette mobilité de l'hydrogène adjacent aux groupements alcoylthio, nous amène tout naturellement à envisager l'interprétation la plus probable de notre réaction. Celle-ci consisterait en la formation d'un anion ou d'un organo-lithien intermédiaire qui, non stable, se rearrangerait par élimination intramoléculaire :



Cette explication semble, de plus, étayée par les résultats obtenus avec les dithiocétals saturés. En effet, ARENS et FROELING (44) réussissent à alcoyler un mercaptal saturé de type $R_1 - CH-(SR_2)_2$ par action d'un amidure alcalin dans l'ammoniac liquide suivie de l'addition d'un halogénure. TRUCE et ROBERTS (45) obtiennent le même résultat en employant l'hydrure de sodium dans le diméthyl formamide puis en faisant réagir l'anion intermédiaire formé $R_1 - C(SR_2)_2$ sur divers agents d'alcoylation ou d'acylation.

La formation d'un organolithien intermédiaire paraît donc probable et on peut dire pour conclure que cette réaction de cyclisation

conduit à des produits fort intéressants. Ces derniers en effet, en dehors de l'intérêt présenté par leur structure propre et même si le passage ultérieur aux cyclopropanones semble difficile, seront certainement des intermédiaires de synthèse très appréciés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres infra-rouge ont été effectués sur les produits à l'état pur à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER, modèle Infracord. Quelques produits ont aussi été enregistrés en solution dans CCl_4 sur un appareil PERKIN-ELMER, modèle 125.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés avec des appareils VARIAN A60 ou JEOL C60H sur des solutions dans CCl_4, le tétraméthylsilane étant toujours utilisé comme référence interne.

Les déplacements chimiques sont donnés en ppm.

BISMETHYLTHIO-1,1 CHLORO-3 PROPANE

- Préparation :

Dans un mélange de 27,3 g (0,2 mole) de β chloro éthyl-2 dioxolanne-1,3, et de 20 g de méthyl mercaptan (0,4 mole) dans 75 cm^3 d'une solution 66 % d'acide acétique, on ajoute doucement 75 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré. On laisse une agitation vigoureuse durant trente minutes et on extrait à l'éther car les deux phases ne se séparent que très difficilement. Après séchage sur $CaCl_2$ et distillation, on récupère 30,5 g (89 %) de bisméthylthio-1,1 chloro-3 propane :

$Eb_{0,5}$ = 78°C $\quad n_D^{24}$ = 1,5361

Analyse $C_5H_{11}S_2Cl$					
Calc. %	C 35,18	H 6,49	S 37,57	Cl 20,78
Tr. %	34,92	6,56	37,39	20,64

Spectre I.R. : 1325, 955 et 720 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 3,7 (3H, m), 2,1 (8H, m et s).

- Action sur le Butyl Lithium

Dans un tricol équipé d'un agitateur mécanique et d'une ampoule à brome, on place 150 ml d'éther anhydre puis on introduit 2,1 g de lithium finement divisé. On met ensuite 18 g de bromure de butyle et 50 ml d'éther anhydre dans l'ampoule. L'agitation étant mise en marche, on verse quelques gouttes de cette solution sur le lithium en suspension dans l'éther. Lorsque la réaction démarre, la solution se trouble légèrement ; on refroidit alors le mélange réactionnel à -10°C à l'aide d'un bain réfrigérant. Le reste de la solution de bromure de butyle est ensuite ajouté à un débit régulier pendant une période d'une heure environ. Une fois l'addition terminée, on laisse le mélange réactionnel

revenir à température ambiante et on ajoute doucement 8,5 g (0,05 mole) de bisméthylthio-1,1 chloro-3 propane. Le mélange réactionnel se trouble, change de coloration et, peu à peu, un précipité blanc apparaît. On laisse le mélange à reflux durant trois heures puis, après avoir refroidi, on hydrolyse. Après extraction à l'éther et séchage sur chlorure de calcium, la distillation nous donne 5 g (Rendement 73 %) de bisméthylthio cyclopropane :

Eb_8 = 40°C $\quad n_D^{21}$ = 1,5158

Analuse $C_5H_{10}S_2$		C	H	S
	Calc. %	44,73	7,71	47,75
	Tr. %	45,08	7,71	46,98

Spectre I.R. : 3080, 1300, 1020 et 970 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 1,1 (4H, s), 2,2 (6H, s).

BISETHYLTHIO-1,1 CHLORO-3 PROPANE

- Préparation :

On fait barboter un courant d'acide chlorhydrique sec dans 133 g d'acroléine maintenue à -10°C ; puis, tout en continuant l'agitation, on ajoute 255 g d'éthyl mercaptan au mélange réactionnel. On fait à nouveau barboter l'acide chlorhydrique puis on laisse revenir le mélange à température ambiante. Le produit de la réaction est neutralisé en lavant plusieurs fois avec une solution de carbonate de potassium. Après séchage et distillation, on obtient 58 g de produit bouillant à :

$Eb_{0,6}$ = 87 - 88°C

- Par réaction d'échange :

On mélange 39 g (0,28 mole) de diméthoxy-1,1 chloro-3 propane et 38 g (0,6 mole) d'éthyl mercaptan à 100 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique fumant, en évitant que la température ne s'élève trop. On maintient ensuite une agitation vigoureuse pendant environ une demi-heure avant de laisser décanter. Après extraction à l'éther de la phase aqueuse, on sèche sur chlorure de calcium en poudre et la distillation permet d'obtenir 50 g de biséthylthio-1,1 chloro-3 propane (Rendement 90 %) de point d'ébullition :

$Eb_{0,1}$ = 66 - 69°C n_D^{22} = 1,5170

Analyse $C_7H_{15}S_2Cl$					
	Calc. %	C 42,35	H 7,62	S 32,31	Cl 17,87
	Tr. %	42,48	7,77	32,16	17,71

Spectre I.R. : 1360, 1250, 970 et 740 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 3,7 (3H, m), 2,7 à 2,1 (6H, m), 1,3 (6H, tr).

- Action sur le Butyl Lithium :

A 0,1 mole de butyl lithium préparé dans l'éther et ramené à température ambiante, on ajoute 10 g (0,05 mole) de diéthoxy-1,1 chloro-3 propane dans un peu d'éther anhydre. Une fois l'addition terminée, le mélange réactionnel est porté à léger reflux (une lampe suffit) durant trois heures. Il se forme peu à peu un abondant précipité blanc. Après hydrolyse et extraction de la phase aqueuse, on sèche sur carbonate de potassium. Après avoir chassé les solvants on distille sous pression réduite et on récupère 5,8 g (Rendement 71 %) de biséthylthio cyclopropane :

$Eb_{0,1}$ = 28°C n_D^{22} = 1,5045

Analyse $C_7H_{14}S_2$				
	Calc. %	C 51,79	H 8,69	S 39,51
	Tr %	51,78	8,71	39,32

Spectre I.R. : 3080, 1360, 1260, 1025 et 970 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 1,1 (4H, s), 1,25 (6H, tr), 2,7 (4H, qu).

- Essais avec un mélange équimoléculaire :

Sur 0,1 mole de butyl lithium, on fait réagir 20 g de bis-éthylthio-1,1 chloro-3 propane (0,1 mole). On procède de la même manière que précédemment : trois heures à reflux puis, après hydrolyse et extraction, on sèche sur chlorure de calcium. Par distillation on obtient 8,5 g de biséthylthio cyclopropane dont les constantes physiques sont identiques à celles de la manipulation précédente et le spectre infra-rouge superposable. On récupère aussi 3 g de dithiocétal chloré de départ, et le rendement, compte-tenu du produit récupéré, est de 62 %.

- Essai à température ambiante :

A une solution de 0,1 mole de butyl lithium, on ajoute 15 g (0,075 mole) de diéthylthio-1,1, chloro-3 propane et on continue l'agitation durant cinq heures. La solution passe du bleu métallique au vert puis au gris et un précipité blanc apparaît et devient de plus en plus abondant. Après hydrolyse et distillation, on obtient 8,5 g de biséthylthio cyclopropane :

$Eb_{0,3} = 42°C$

dont les constantes physiques et le spectre infra-rouge correspondent bien à ceux des deux essais précédents. Le rendement obtenu est de 70 %.

- Action sur le Phényl Lithium :

On prépare une solution de 0,12 mole de phényl lithium (46). Dans un tricol équipé d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome

et d'un condenseur à reflux, on place 1,65 g (0,24 atome/g) de lithium finement divisé dans 100 cm^3 d'éther anhydre. Dans l'ampoule, on place 18,5 g (0,12 mole) de bromo benzène dans 50 cm^3 d'éther ; on ajoute cette solution goutte à goutte et à température ordinaire. La solution devient brune. On continue l'agitation une heure après que le lithium ait disparu puis on additionne doucement 10g (0,05 mole) de biséthylthio-1,1 chloro-3 propane et on laisse le mélange réactionnel à reflux durant quatre heures. Il se forme un abondant précipité blanc et le liquide surnageant est rouge-brun. Après hydrolyse et séchage, on obtient 5,7 g (70 %) de biséthylthio cyclopropane dont les caractéristiques correspondent aux essais précédents.

- Action sur le Méthyl Lithium :

On prépare 0,12 mole de méthyl lithium (47). Dans un tricol équipé comme précédemment, on place 1,65 g de lithium finement divisé dans 100 cm^3 d'éther anhydre et on ajoute goutte à goutte 17,5 g (0,125 mole) d'iodure de méthyle fraichement distillé. Le mélange réactionnel devient jaune puis, très vite, gris métallique. L'addition peut se faire à 0°C ou à température ambiante. Une fois le lithium disparu on continue l'agitation une heure puis on additionne 10 g (0,05 mole) de biséthylthio-1,1 chloro-3 propane. On laisse à reflux durant cinq heures puis on hydrolyse. On récupère 1 g (Rendement 12 %) de biséthylthio cyclopropane et 6,5 g de biséthylthio-1,1 chloro-3 propane, soit 65 % de produit n'ayant pas réagi.

BISISOPROPYLTHIO-1,1 CHLORO-3 PROPANE

- Préparation :

On mélange 39 g (0,2 mole) de di isopropoxy-1,1 chloro-3 propane, 31 g d'isopropyl mercaptan (0,4 mole) et 75 cm^3 d'une solution d'acide acétique à 66 % et on additionne doucement 75 cm^3 d'acide chlorhydrique fumant. On continue l'agitation durant 30 minutes puis on décante. La phase organique est séchée sur chlorure de calcium puis distillée, on obtient 24 g de bisisopropylthio-1,1 chloro-3 propane (Rendement 53 %) :

$Eb_{0,03}$ = 77 - 78°C n_D^{24} = 1,5011

Analyse $C_9H_{19}S_2Cl$					
	Calc. %	C 47,66	H 8,45	S 28,35	Cl 15,64
	Tr. %	48,03	8,36	28,14	15,32

Spectre I.R. : 1365, 1350, 1240, 930 et 760 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 4 (1H, tr), 3,7 (2H, tr), 3,1 (2H, m), 2,2 (2H, qu), 1,3 (12H, d).

- Action sur le Butyl Lithium :

On prépare 0,1 mole de butyl lithium et on fait agir 11,3 g (0,05 mole) de mercaptal précédent. Après traitement habituel, on récupère 5,7 g de bisisopropylthio cyclopropane (Rendement 60 %) de point d'ébullition :

$Eb_{0,2}$ = 38°C n_D^{23} = 1,4924

Analyse $C_8H_{18}S_2$				
	Calc. %	C 56,79	H 9,53	S 33,69
		56,98	9,36	33,58

Spectre I.R. : 3080, 1370-1350, 1310-1240, 1025 et 930 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 1,1 (4H, s), 1,3 (12H, d), 3,2 (2H, m).

BISBUTYLTHIO-1,1 CHLORO-3 PROPANE

- Préparation :

On mélange 22,5 g (0,1 mole) de dibutoxy-1,1 chloro-3 propane, 18 g de butyl mercaptan et 33 cm^3 d'acide acétique à 66 % ; on additionne ensuite 33 cm^3 d'acide chlorhydrique fumant et, après traitement habituel, on obtient 16,5 g (Rendement 65 %) de bisbutylthio-1,1 chloro-3 propane :

$Eb_{0,05}$ = 110-112°C n_D^{22} = 1,5018

Analyse $C_{11}H_{23}S_2Cl$					
	Calc. %	C 51,91	H 9,11	S 25,20	Cl 13,93
	Tr. %	51,96	9,29	24,96	14,04

Spectre I.R. : 1360, 1260, 930 et 740 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 3,75 (3H, m), 2,6 à 2,2 (6H, m), 1,5 (8H, m), 1 (6H, m).

- Action sur le Butyl Lithium :

L'action de 12,7 g (0,05 mole) de bisbutylthio-1,1 chloro-3 propane sur 0,1 mole de butyl lithium se fait comme précédemment. Après réaction, on isole 7,8 g de bisbutylthio cyclopropane (Rendement 72 %) :

$Eb_{0,05}$ = 78°C n_D^{23} = 1,4983

Analyse $C_{11}H_{22}S_2$				
	Calc. %	C 60,50	H 10,16	S 29,37
	Tr. %	60,49	10,35	29,12

Spectre I.R. : 3080, 1360, 1260, 1020 et 920 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 1 (4H, s), 1,1 (6H, tr), 1,6 (8H, m), 2,7 (4H, m).

BISETHYLTHIO-1,1 CHLORO-3 BUTANE

- Préparation :

On mélange 30 g (0,2 mole) de β chloro propyl-2 dioxolanne-1,3, 25 g (0,4 mole) d'éthyl mercaptan et 75 cm^3 d'acide acétique à 66 % et on ajoute 75 cm^3 d'acide chlorhydrique fumant. Après traitement habituel et distillation, on obtient 32 g (Rendement 76 %) de biséthylthio-1,1 chloro-3 butane :

$Eb_{0,05}$ = 72-73°C n_D^{22} = 1,5098

Analyse $C_8H_{17}S_2Cl$					
Calc. %	C 45,15	H 8,07	S 30,14	Cl 16,66
Tr. %	44,94	8,07	29,90	16,62

Spectre I.R. : 1360, 1250, 970 et 745 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 3,9 à 4,3 (2H, m), 2,6 (4H, m), 2 (2H, m), 1,6 et 1,3 (9H tr et d).

- Action sur le Butyl Lithium :

Sur 0,1 mole de butyl lithium, on fait agir 10, 7 g (0,05 mole) de mercaptal précédent. On laisse trois heures à reflux puis, après traitement habituel, on isole 6 g (Rendement 68 %) de biséthylthio-1,1 méthyl-2 cyclopropane :

$Eb_{0,1}$ = 34°C $n_D^{21°C}$ = 1,5058

Analyse $C_8H_{16}S_2$			
Calc. %	C 54,59	H 9,16	S 36,34
Tr. %	55,26	8,92	35,99

Spectre I.R. : 3080, 1370, 1260 et 975 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 0,6 (1H, m), 1,2 (11H, m), 2,7 (4H, m).

BISETHYLTHIO-1,1 METHYL-2 CHLORO-3 PROPANE

- Préparation :

Un mélange de 22,5 g (0,15 mole) d'α méthyl β chloro éthyl-2 dioxolanne-1,3, 19 g (0,3 mole) d'éthyl mercaptan et 50 cm^3 d'acide acétique à 66 % est traité par 50 cm^3 d'acide chlorhydrique fumant. La distillation de la couche organique donne 18,5 g (Rendement 58 %) de bis-éthylthio-1,1 méthyl-2 chloro-3 propane :

$Eb_{0,07}$ = 77-80°C n_D^{29} = 1,5130

Analyse $C_8H_{17}S_2Cl$					
Calc. %	C 45,15	H 8,07	S 30,14	Cl 16,66
Tr. %	45,36	8,13	29,93	16,57

Spectre I.R. : 1365, 1255, 970 et 735 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 3,95 (1H, d), 3,65 (2H, m), 2,6 à 2,1 (5H, m), 1,25 à 1,15 (9H, tr et d).

- Action sur le Butyl Lithium :

On fait agir 10,7 g (0,05 mole) de mercaptal précédent sur 0,1 mole de butyl lithium. On laisse trois heures à reflux et, après hydrolyse, on isole 5,5 g (Rendement 63 %) de produit dont les constantes physiques sont identiques ; les spectres I.R. et de R.M.N. sont superposables à ceux du biséthylthio-1,1 méthyl-2 cyclopropane obtenu précédemment.

BISMETHYLTHIO-1,1 ETHYL-2 CHLORO-3 PROPANE

- Préparation :

On additionne 100 cm^3 d'acide chlorhydrique fumant à un mélange de 42,5 g (0,258 mole) d'α éthyl β chloro éthyl-2 dioxolanne-1,3, 29 g (0,6 mole) de méthyl mercaptan et 100 cm^3 d'acide acétique à 66 %. On obtient 39 g (Rendement 77 %) de bisméthylthio-1,1 éthyl-2 chloro-3 propane :

$Eb_{0,05}$ = 77°C n_D^{25} = 1,5237

Analyse $C_7H_{15}S_2Cl$		C	H	S	Cl
	Calc. %	42,30	7,61	32,27	17,83
	Tr. %	42,14	7,48	32,18	17,60

Spectre I.R. : 1310, 960 et 720 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 3,8 (3H, m), 2,15 (6H, s), 2 à 1,3 (3H, m), 1 (3H, m).

- Action sur le Butyl Lithium :

On fait agir 8,3 g (0,05 mole) de mercaptal précédent sur 0,1 mole de butyl lithium. On laisse quatre heures à reflux et, après hydrolyse, on isole 5,8 g (Rendement 71 %) de bisméthylthio-1,1 éthyl-2 cyclopropane :

Eb_1 = 58°C n_D^{22} = 1,5093

Analyse $C_7H_{14}S_2$		C	H	S
	Calc. %	51,79	8,69	39,51
	Tr. %	51,54	8,49	39,48

Spectre I.R. : 3080, 1300, 1015 et 975 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 0,6 à 1 (3H, m), 1,1 (3H, m), 1,5 (2H, m), 2,1 (6H, s).

BISMETHYLTHIO-1,1 METHYL-2 CHLORO-3 BUTANE

- Préparation :

On fait barboter de l'acide chlorhydrique sec dans 33 g de diméthyl acroléine maintenue à -10°C. La solution devient rouge-violacée. On ajoute alors goutte à goutte 45 g de méthyl mercaptan puis on fait à nouveau barboter l'acide chlorhydrique. On laisse le mélange revenir à température ambiante tout en continuant l'agitation. Le produit de la réaction est ensuite neutralisé par une solution de carbonate de potassium. La distillation donne 25 g de bisméthylthio-1,1 méthyl-2 chloro-3 butane :

$Eb_{0,02}$ = 71°C $\quad n_D^{21}$ = 1,5271

Analyse $C_7H_{15}S_2Cl$		C	H	S	Cl
	Calc. %	42,30	7,71	32,27	17,83
	Tr. %	42,59	7,75	32,08	17,81

Spectre I.R. : 1310, 950 et 715 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 4,6 (1H, m), 3,8 (1H, 2d), 2,1 (6H, m), 1,8 à 1,1 (7H, m).

- Par réaction d'échange :

Le mélange de 55 g (0,33 mole d'α méthyl β chloro propyl-2 dioxolanne-1,3 de 32 g (0,66 mole) de méthyl mercaptan et de 150 cm^3 d'acide acétique à 66 % est traité par 150 cm^3 d'acide chlorhydrique fumant. Après hydrolyse et distillation, on obtient 34 g (Rendement 51 %) de produit dont les constantes physiques correspondent à celles du bis-méthylthio-1,1 méthyl-2 chloro-3 butane préparé directement.

- Action sur le Butyl Lithium :

On fait agir 10 g (0,05 mole) de mercaptal précédent sur 0,1 mole de butyl lithium. On laisse trois heures à reflux et, après

hydrolyse, on isole 5,7 g (Rendement 70 %) de bisméthylthio-1,1 diméthyl-2,3 cyclopropane :

Eb_1 = 55°C n_D^{22} = 1,5131

Analyse $C_7H_{14}S_2$ Calc. % C 51,79 H 8,69 S 39,51
Tr. % 52,05 8,50 39,38

Spectre I.R. : 1300, 1020 et 960 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 0,7 à 1,1 (2H, m), 1,3 (6H, d), 2,1 (6H, s).

BISMETHYLTHIO-1,1 METHYL-2 CHLORO-3 PENTANE

- Préparation :

110 g d'α méthyl β éthyl acroléine sont refroidis à -10°C et traités par un courant d'acide chlorhydrique sec. La solution devient rougeâtre ; on ajoute alors 110 g de méthyl mercaptan et on continue à faire barboter l'acide chlorhydrique. On laisse revenir à température ambiante en maintenant l'agitation. On neutralise avec une solution de carbonate de potassium avant de distiller. On obtient 53 g de bis-méthylthio-1,1 méthyl-2 chloro-3 pentane :

$Eb_{0,04}$ = 77-78°C n_D^{24} = 1,5215

Analyse $C_8H_{17}S_2Cl$ Calc. % C 45,15 H 8,06 S 30,14 Cl 16,66
Tr. % 45,08 8,28 29,82 16,45

Spectre I.R. : 1305, 950 et 715 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 4,4 (1H, m), 3,8 (1H, 2d), 2,1 (6H, m), 1,7 (3H, m), 1,1 (6H, m).

- Par réaction d'échange :

Un mélange de 63 g (0,38 mole) d'α méthyl β chloro butyl-2 dioxolanne-1,3, de 39 g (0,8 mole) de méthyl mercaptan et de 150 cm^3 d'acide acétique à 66 % est traité par 150 cm^3 d'acide chlorhydrique fumant. Après hydrolyse, on obtient 51,5 g (Rendement 64 %) de produit dont les constantes physiques correspondent à celles du bisméthylthio-1,1 méthyl-2 chloro-3 pentane préparé directement.

- Action sur le Butyl Lithium :

On fait agir 10,7 g (0,05 mole) de mercaptal précédent sur 0,1 mole de butyl lithium. On laisse quatre heures à reflux et, après hydrolyse, on isole 5 g (Rendement 57 %) de bisméthylthio-1,1 méthyl-2 éthyl-3 cyclopropane :

Eb_1 = 67°C

Analyse $C_8H_{16}S_2$ Calc. % C 54,48 H 9,14 S 36,37
Tr. % 54,68 9,26 36,18

Spectre I.R. : 1300, 1020 et 960 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 0,7 à 1,8 (10H, m), 2,1 (6H, s).

BISMETHYLTHIO-1,1 ETHYL-2 CHLORO-3 BUTANE

- Préparation :

Un mélange de 7 g d'α éthyl β chloro propyl-2 dioxolanne-1,3, de 5 g de méthyl mercaptan et de 50 cm^3 d'acide acétique à 66 % est traité par 50 cm^3 d'acide chlorhydrique fumant. Après hydrolyse, on récupère 6 g

(Rendement 72 %) de bisméthylthio-1,1 éthyl-2 chloro-3 butane :

$Eb_{0,2}$ = 85°C n_D^{23} = 1,5220

Analyse $C_8H_{17}S_2Cl$		C	H	S	Cl
	Calc. %	45,15	8,06	30,14	16,66
	Tr. %	44,78	8,28	29,82	16,80

Spectre I.R. : 1310, 955 et 715 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 4,4 (1H, m), 3,8 (1H, m), 2,1 (6H, m), 1,9 à 1,3 (6H, m), 1 (3H, m).

- Action sur le Butyl Lithium :

On fait agir 5,4 g (0,025 mole) de mercaptal précédent sur 0,05 mole de butyl lithium. On laisse quatre heures à reflux et, après hydrolyse, on isole 2,6 g (Rendement 59 %) de produit dont les constantes physiques sont identiques et les spectres I.R. et de R.M.N. sont superposables à ceux du bisméthylthio-1,1 méthyl-2 éthyl-3 cyclopropane obtenu précédemment.

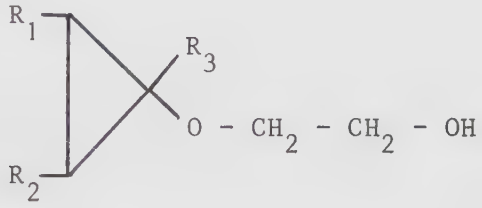
C H A P I T R E III

EFFET DE L'IMPACT ELECTRONIQUE SUR LES ETHERS CYCLOPROPANIQUES

Deux séries d'éthers cyclopropaniques ont été étudiées en spectrométrie de masse. Les résultats obtenus confirment la coupure préalable du cycle cyclopropanique. Les alcoxy cyclopropanes présentent un pic m/e = 58 caractéristique obtenu après réarrangement d'un atome d'hydrogène que l'on n'observe pas dans le cas des éthers du glycol et du cyclopropanol.

Dans la série des éthers cyclopropaniques, nous avons étudié en Spectrométrie de Masse, d'une part des alcoxy cyclopropanes diversement substitués de formule générale :

(composés de type A) et des monoéthers du glycol et du cyclopropanol de formule générale :



COMPOSES ETUDIES

Type A		Type B			
Composé	R.	Composé	R_1	R_2	R_3
(I)	C_3H_7	(V)	H	H	H
(II)	C_4H_9	(VI)	CH_3	H	H
(III)	iso C_4H_9	(VII)	C_2H_5	H	H
(IV)	C_5H_{11}	(VIII)	CH_3	CH_3	H
		(IX)	CH_3	C_2H_5	H
		(X)	CH_3	H	C_2H_5

I. ETUDE DES COMPOSES DU TYPE A

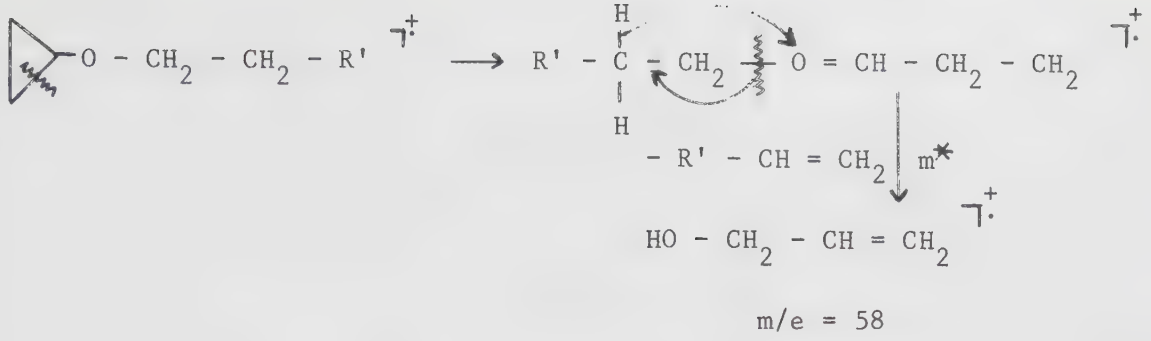
Les quatre composés de la série des alcoxy cyclopropanes présentent une faible stabilité qui décroît d'ailleurs régulièrement lorsqu'on augmente la taille du groupement R, sauf dans le cas du substituant isobutyl, ce qui est prévisible.

Composé (Type A)	Pic de Base	Intensité du pic moléculaire (%)
I	m/e = 58	3,5
II	m/e = 58	2,1
III	m/e = 57	0,65
IV	m/e = 43	0,92

L'ion m/e = 58 est caractéristique de ces quatre composés : en effet, il est pic de base pour les composés I et II, et second pic en intensité pour les composés III et IV.

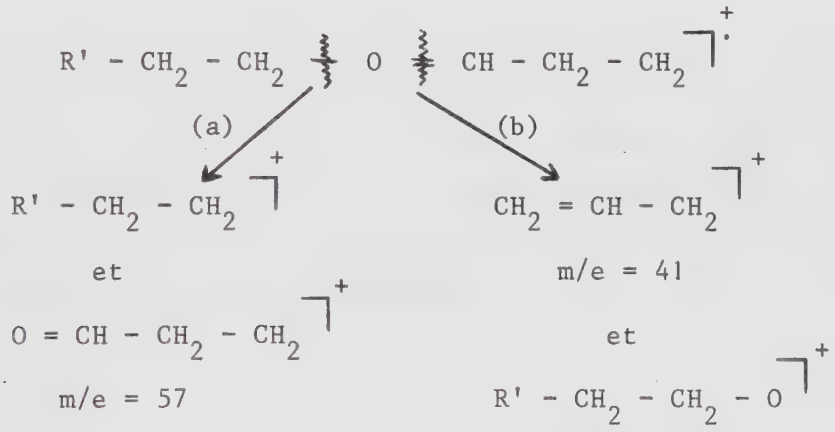
Sa formation implique le réarrangement d'un atome d'hydrogène en β de la fonction éther, préalablement à la rupture de la liaison C-O. Cette migration est d'ailleurs admise par la plupart des auteurs (48), (49), bien que certains fassent intervenir aussi les atomes d'hydrogène en γ et δ et, dans une proportion plus faible, en α (50), (51).

Ce mécanisme vient d'ailleurs confirmer certains résultats déjà décrits, notamment l'ouverture du cycle cyclopropanique préalable à toute séquence de fragmentation (52), (53), (54).



La mesure précise de la masse de l'ion m/e = 58 donne pour celui-ci une masse correspondant au fragment C_3H_6O.

Par ailleurs, les deux possibilités de rupture autour de l'atome d'oxygène dans l'enchaînement conduisent à une fragmentation importante selon le schéma suivant :



Les fragments produits selon ces deux voies sont, selon les produits :

I	:	41, 59, 57, 43
II	:	41, 73, 57
III	:	41, 57
IV	:	41, 87, 57, 71

Grâce à la présence dans les spectres de nombreux pics métastables, les schémas de rupture proposés sont confirmés ; en particulier la formation de l'ion m/e = 58 est mise en évidence pour chaque composé par un pic métastable.

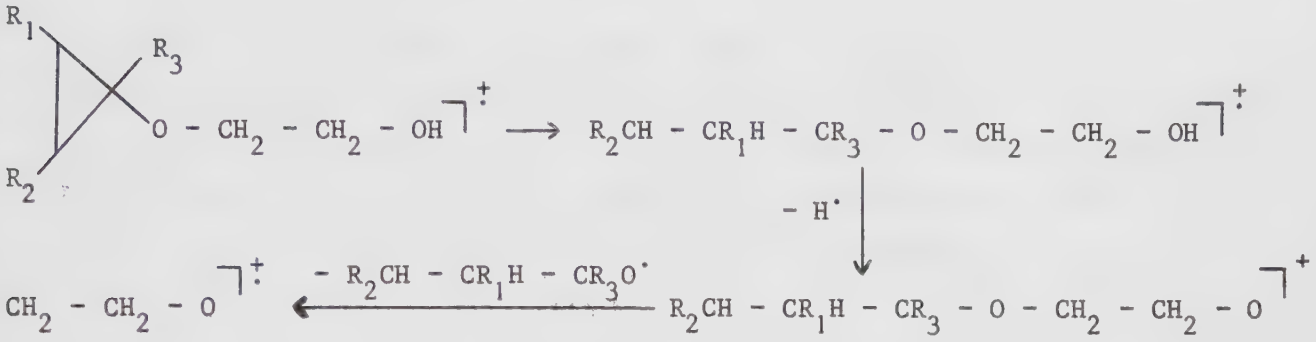
Composé	m mesuré	m* calculé
I	33,7	33,6
II	29,5	29,5
III	29,5	29,5
IV	26,1	26,3

II. ETUDE DES COMPOSES DU TYPE B

Les composés de la série des éthers-alcools présentent une instabilité encore plus marquée que les alcoxy cyclopropanes ; le pic moléculaire est d'une intensité relative inférieure dans tous les cas à 1 %. En revanche, le pic M-1 est toujours présent ; d'autre part, on n'observe plus le pic m/e = 58 provenant de la rupture de la liaison éther après réarrangement d'hydrogène.

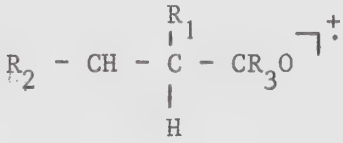
Composé	Pic de base	Intensité du pic M-1 (%)	Masse du 1er Pic principal
(V)	57	0,5	44
(VI)	56	6,4	44
(VII)	56	3,6	44
(VIII)	70	15,5	44
(IX)	70	10,4	44
(X)	100	1,7	44

Ces six dérivés présentent tous un pic très intense pour une valeur m/e = 44 ; cette masse correspond à un fragment auquel on a pu attribuer par étude en haute résolution la composition $CH_2 - CH_2 - O$. Cela permet de proposer la séquence de fragmentation suivante :



D'après le tableau IV, on remarque la très grande homogénéité des résultats pour les composés de ce type, en ce qui concerne leur pic de base et leur premier pic principal.

Les pics de base peuvent être dus, soit à des ions de structure générale :

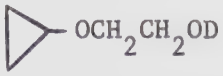


soit à des ions dérivant des précédents par perte d'un groupement alcoyle.

La "complémentarité" des valeurs du pic de base et du premier pic principal est à retenir : dans chaque cas, la somme des valeurs de m/e de ces deux pics (plus éventuellement la valeur du groupement R_1) est égale à M-1.

Cette rupture d'un groupement alcoyle est d'ailleurs confirmée par un pic métastable.

Enfin, notre interprétation a pu être confirmée par l'étude du dérivé deutéré sur le groupement hydroxyle :



Ce dernier a été préparé par simple réaction d'échange dans l'eau lourde. Sa fragmentation est identique à celle du dérivé V. Si ce n'est un pic M-2 qui peut s'interpréter par le départ d'un atome de deutérium. On constate d'autre part une inversion des intensités des pics $\frac{m}{e}$ = 70 et 72 due sans aucun doute à l'effet isotopique.

C H A P I T R E IV

ETUDE DE L'AUTO-ASSOCIATION DE QUELQUES MONO-ETHERS DU GLYCOL ET DU CYCLOPROPANOL

L'analyse cryométrique de solutions cyclohexaniques de trois mono-éthers du glycol et du cyclopropanol : le β hydroxy éthoxy-1, cyclopropane, le β hydroxy éthoxy diméthyl-2,3 cyclopropane, le β hydroxy éthoxy-1 éthyl-2 cyclopropane, révèle des abaissements cryoscopiques inférieurs à ceux prévus par la loi expérimentale de RAOULT.

En admettant que ces écarts à l'idéalité sont dus uniquement à la formation de complexes associés et en appliquant aux différents équilibres la loi d'action de masse, nous pouvons calculer des constantes de complexation. Dans le domaine de concentration où nous avons travaillé, le dérivé non substitué est le plus auto-associé : $K' = 9,0$.

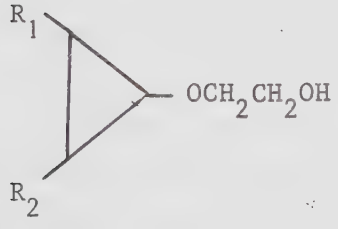
L'auto-association de ces composés peut s'expliquer par la présence de ponts hydrogène, dont l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle est probablement responsable.

Les études de phénomènes d'association faisant intervenir un cycle cyclopropanique sont peu nombreuses. YOSHIDA (55) signale la possibilité d'une liaison hydrogène entre un cycle cyclopropane et un groupement phénol. Ce résultat est d'ailleurs confirmé par IWAMURA (56) et WATANABE (57). SCHLEYER et ses collaborateurs (58) se sont intéressés aux phénomènes d'association moléculaire dans la série des alcools possédant dans leur molécule un cycle cyclopropanique. Ces composés, essentiellement des cyclopropyl carbinols, n'ont cependant pas fait l'objet d'une étude thermodynamique approfondie.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de vérifier si les monoéthers du glycol et du cyclopropanol étaient susceptibles de former des complexes associés. L'introduction d'un hétéroatome entre le cycle et la chaîne latérale entraîne en effet une perturbation importante dans la structure électronique de la molécule. Cette variation par rapport aux cyclopropyl carbinols doit être suffisante pour modifier la nature et l'intensité des interactions moléculaires.

L'étude de ces phénomènes d'association a été menée par cryométrie ; les résultats ont été confirmés par spectrométrie infra-rouge.

Nous appelerons A, B, C les trois composés étudiés :



A $R_1 = R_2 = H$

B $R_1 = R_2 = CH_3$

C $R_1 = H$ $R_2 = C_2H_5$

Le solvant employé est du cyclohexane CARLO ERBA pour spectrophotométrie, deshydraté par passage sur tamis moléculaire.

L'étude cryométrique a été réalisée avec un micro cryomètre à thermistance constituée d'une perle de semi-conducteur enrobée dans une gaine de verre (59). Son pouvoir de dissipation de la chaleur et sa

capacité calorifique sont négligeables, le temps de réponse est inférieur à la seconde, sa résistance diminue lorsque la température s'élève et son coefficient de variation est très élevé.

La cellule cryométrique est en verre, à double paroi, à l'intérieur de laquelle on réalise un vide de 10^{-3} mm de mercure afin de régulariser la vitesse de transfert de la chaleur. L'agitation à l'intérieur de la cellule est assurée par les vibrations d'une tige de métal inaltérable.

La thermistance constitue une branche d'un pont de WHEASTONE, les trois autres étant constituées de deux résistances constantes R_1 et R_2 et d'une résistance variable R_v. Le galvanomètre, classique dans un tel montage, est remplacé par un enregistreur millivoltmétrique ; le circuit est alimenté par une pile sèche E de 1,5 volt.

Pour un intervalle de température suffisamment petit, on admet que le potentiel de déséquilibre créé aux bornes du pont de WHEASTONE par la variation de résistance de la thermistance est une fonction linéaire de la température.

Les abaissements cryoscopiques sont obtenus avec une précision de l'ordre de 0,01°C dans les cas les plus défavorables, ce qui nous permet de déduire le titre des solutions cyclohexaniques avec une précision de l'ordre de ± 0,0005 mole pour 1000 g de solvant.

Dans l'étude qui va suivre, nous rappelerons tout d'abord, et très succintement, les principes élémentaires des phénomènes d'auto-association en phase liquide. Nous considèrerons le cas où seules les molécules du soluté "B" sont susceptibles de former des complexes associés et où le solvant "A" est à l'état de monomolécules.

Si nous admettons, comme PRIGOGINE et DEFAY (60), que les interactions qui s'exercent entre les différentes particules sont des interactions normales, à l'équilibre, les affinités de toutes les réactions d'association et de dissociation doivent être nulles. La

condition d'équilibre : complexe d'ordre (n-1) + monomère $\rightleftharpoons$ complexe d'ordre n peut s'écrire :

$$\mu_n - \mu_{n-1} - \mu_1 = 0$$

μ représentant le potentiel chimique structural.

Pour l'entropie de mélange, on peut, à la suite de BIAIS et ses collaborateurs (61) considérer deux cas. Soit on tient compte des interactions physiques entre les particules : ce modèle est utilisé dans l'étude des solutions concentrées. Soit, pour les solutions diluées, on néglige les différences de taille et de forme entre les particules qui constituent la solution. L'entropie de mélange S_M est donnée par la relation :

$$S_M = - R(x_A \text{ Log } x_A + \sum_{n=1}^{i} x_n \text{ Log } x_n)$$

x_A étant la fraction molaire du solvant
x_n est la fraction molaire effective du multimère d'ordre n.

La constante d'association de l'équilibre précédent est alors égale à :

$$K = \frac{x_n}{(x_1)\ (s_{n-1})}$$

Comme nous travaillons avec des solutions diluées, nous avons utilisé ce modèle de la solution associée idéale.

En cryométrie, nous mesurons les abaissements cryoscopiques en fonction du titre initial de l'alcool : $\Delta T = f(X)$, X étant le titre macroscopique du soluté.

Nous pourrons considérer deux cas, soit les molécules du soluté s'associent pour former des multimères et on admet comme MECKE (62)

qu'il ne se forme pas d'espèces privilégiées, toutes les constantes d'auto-association sont donc équivalentes : /

$$K = K_3 = ... K_n = K'$$

K et K' étant des constantes de dimérisation et de multimérisation.

La relation qui lie l'abaissement cryoscopique du solvant $\Delta T = T_{fo} - T_o$ au titre effectif du soluté comporte pour seul paramètre la constante K' :

$$\Delta T = \frac{\sqrt{4K'X + 1} - 1}{2K'}$$

Pour ce modèle d'association, MEYER et METZGER (63) ont montré que le titre macroscopique du soluté est donné par l'expression :

$$X = \sum_{n=1}^{n} n M_n = \frac{M_1}{(1 - K'M_1)^2}$$

dans laquelle M_n est le titre du multimère d'ordre n.

Le titre effectif du soluté, x, déterminé expérimentalement à partir de l'analyse cryométrique des solutions, est donné par :

$$x = \sum_{n=1}^{n} M_n = \frac{M_1}{1 - K'M_1} = X (1 - K'M_1)$$

De ces deux expressions, on peut déduire le coefficient d'association apparent :

$$\chi = \frac{X}{x} = \frac{1}{1 - K'M_1}$$

et le titre des monomères présents dans la solution :

$$M_1 = \frac{x^2}{X}$$

Dans le deuxième cas, on peut, comme l'a montré SAROLEA-MATHOT (64), considérer que la variation d'entropie correspondant à la formation d'un dimère est plus importante que celle due à la formation d'un multimère. Pour les alcools peu "encombrés" on constate généralement que K'>K.

Dans ces conditions, on peut écrire, pour les titres macroscopiques et effectifs, les expressions suivantes :

$$X = x + \frac{KM_1^2}{(1 - K'M_1)^2}$$

$$x = M_1 + \frac{KM_1^2}{1 - K'M_1}$$

En appliquant la loi d'action de masse aux différents équilibres, on aboutit à la relation :

$$\frac{1}{x} = \frac{2x - X}{x\sqrt{X - x}} \sqrt{K} + K' = U\sqrt{K} + K'$$

Donc, si en traçant la courbe $\frac{1}{x} = f(\sqrt{K})$ on obtient une droite, les hypothèses émises sont justifiées et on pourra déduire les valeurs des constantes K et K'.

La cryométrie de précision nous permet de mesurer le titre effectif du soluté, x, au sein de la solution et d'en déduire le coefficient d'association apparent. Pour des solutions diluées, la loi expérimentale de RAOULT peut s'écrire :

$$\frac{\Delta T}{\lambda X} = a + bX + CH^2 + ...$$

$\lambda = \frac{RT_{fo}^2 M}{1000\Delta H_f}$ étant la constante cryoscopique du solvant, M sa masse moléculaire et ΔH_f son enthalpie de fusion.

Cependant, une difficulté peut se présenter dans l'interprétation des données cryoscopiques : il s'agit de la formation de solution

solide. Il est donc important de vérifier qu'il ne s'en forme pas. Si nous appelons ρ_o le coefficient de partage du soluté entre les phases liquide et solide, nous pouvons écrire en le supposant constant quel que soit le titre macroscopique :

$$\left(\text{limite } \frac{\Delta T}{\lambda X}\right)_{X \longrightarrow 0} = 1 - \rho_o$$

il est alors possible de calculer ce coefficient de partage en déterminant les paramètres du polynome $\frac{\Delta T}{\lambda X} = f(X)$.

Pour les trois alcools étudiés, le coefficient ainsi obtenu est peu différent de 0 ($a \simeq 1$). Les résultats sont rassemblés dans le tableau n° 4. et nous attribuerons les écarts à l'idéalité observés en cryométrie essentiellement à l'existence de complexes associés.

I. ETUDE DE L'ASSOCIATION DU β HYDROXY ETHOXY-1 CYCLOPROPANE (A) EN SOLUTION DANS LE CYCLOHEXANE.

Les constantes d'association calculées pour différentes concentrations en alcool à partir de la relation $K' = \frac{X - x}{x^2}$ sont cohérentes (tableau n° 1.) on peut admettre comme valeur moyenne :

$K \simeq 9$ (à 6°C les titres étant exprimés en moles pour 1000 g de solvant).

Si on trace la courbe : $\frac{1}{x} = f(U)$ on obtient bien une droite (figure 1) sa pente et son ordonnée à l'origine, déterminées par la méthode des moindres carrés, nous permettent de déduire les constantes de dimérisation et de multimérisation.

$$K = 9 \pm 0,4$$
$$K' = 9,4 \pm 0,4$$

Les deux constantes peuvent être considérées comme équivalentes compte-tenu du domaine de confiance des valeurs. Pour l'étude de ce système le modèle de MECKE permet d'interpréter les résultats expérimentaux.

II. ETUDE DE L'AUTO-ASSOCIATION DU β HYDROXY ETHOXY-1 DIMETHYL-2,3 CYCLOPROPANE (B) EN SOLUTION DANS LE CYCLOHEXANE

Les valeurs numériques des constantes d'association calculées dans le cadre de l'hypothèse de MECKE varient avec la concentration (tableau n° 2.). Ces variations sont trop importantes pour être attribuées à l'incertitude sur la détermination expérimentale des titres effectifs. Il est préférable de différencier la constante de dimérisation des constantes d'équilibre d'ordre supérieur. Les valeurs obtenues sont les suivantes (figure 1).

$$K = 1,6$$
$$K' = 6,9$$

La constante de multimérisation est nettement supérieure à la constante de dimérisation. Ce comportement est analogue à celui observé avec les alcools aliphatiques (65).

III. ETUDE DE L'AUTO-ASSOCIATION DU β HYDROXY ETHOXY-1 ETHYL-2 CYCLOPROPANE (C) EN SOLUTION DANS LE CYCLOHEXANE

Comme précédemment nous avons calculé pour chaque concentration en alcool la valeur numérique de la constante d'équilibre commune aux différents multimères. Les résultats sont résumés dans le tableau n° 3

On obtient comme valeurs des constantes de complexation (figure 1) :

$$K = 1$$
$$K' = 6$$

Pour l'alcool A la constante de dimérisation K est pratiquement égale à la constante de multimérisation K'.

Les variations d'enthalpie libre de dimérisation ΔG_o et de multimérisation $\Delta G'_o$ sont égales, ce qui peut aussi s'écrire :

$$\Delta S'_o - \Delta S_o = \frac{\Delta H'_o - \Delta H_o}{T}$$

ΔH_o et $\Delta H'_o$ étant les enthalpies de dimérisation et de multimérisation ; ΔS_o et $\Delta S'_o$ étant les entropies de dimérisation et de multimérisation.

Dans l'hypothèse de MECKE, la variation d'entropie est la même que l'on passe du monomère au dimère ou du multimère d'ordre n-1 au multimère d'ordre n.

On constate donc que l'enthalpie de dimérisation est égale à l'enthalpie de multimérisation.

Par contre, dans l'hypothèse de SAROLEA-MATHOT, on constate que l'enthalpie de dimérisation est plus exothermique que l'enthalpie de multimérisation.

Pour essayer de trouver une explication à ce comportement, on peut supposer qu'il existe au sein de la molécule d'alcool A une liaison hydrogène intramoléculaire. Lorsqu'il se forme un dimère, deux liaisons hydrogène intramoléculaires sont remplacées par deux liaisons hydrogène intermoléculaires, énergétiquement plus favorables. Par contre, lors de la formation d'un trimère aux dépens d'un dimère et d'une molécule, une liaison hydrogène intermoléculaire se substitue à une liaison hydrogène intramoléculaire, et le gain énergétique est moins important.

Cette hypothèse a d'ailleurs pu être confirmée par une étude sommaire en spectrométrie infra-rouge des alcools A, B et C en solution très diluée dans le tétrachlorure de carbone. Lorsqu'on augmente la dilution, on observe, outre la disparition progressive de la bande

intense vers 3420 - 3480 cm^{-1}, l'apparition de deux bandes d'absorption: une de fréquence 3605 cm^{-1} et un épaulement à 3635 cm^{-1}. Ces bandes de vibration sont semblables à celles signalées par SCHLEYER dans le cas des cyclopropyl carbinols pour lesquels il conclut à l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire.

Pour les composés B et C la constante de multimérisation est supérieure à la constante de dimérisation : K'> K, la différence des enthalpies libres d'association peut s'écrire :

$$\Delta G'_o - \Delta G_o = - RT \text{ Log } \frac{K'}{K} = \Delta H'_o - \Delta H_o - T (\Delta S'_o - \Delta S_o)$$

Et, si on admet que la différence des variations d'entropie $\Delta S'_o - \Delta S_o$ est la même pour les trois alcools, il s'ensuit que les enthalpies de dimérisation des molécules B et C sont moins exothermiques que celles du produit A.

Cette constatation peut s'expliquer par la présence des groupements éthyle ou méthyle sur le cycle : ces derniers peuvent en effet affecter la formation de liaison hydrogène intra et intermoléculaire.

Comme pour les alcools aliphatiques ou aromatiques, les complexes associés des monoéthers du glycol et du cyclopropanol sont dus à la formation de liaisons hydrogènes intermoléculaires et intramoléculaires.

L'atome d'hydrogène qui participe à la liaison est sans nul doute celui du groupement hydroxyle. Nous pourrons considérer trois possibilités de liaison hydrogène intermoléculaire suivant la nature de l'accepteur de proton qui peut être le noyau cyclopropanique, l'atome d'oxygène de la fonction éther ou enfin, comme dans le cas des alcools aliphatiques, l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle. Seule une étude infra-rouge ou de résonance magnétique nucléaire nous permettra de trancher parmi ces trois possibilités.

Il peut aussi y avoir une liaison hydrogène intramoléculaire entre l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle et un accepteur de

proton, qui est probablement l'atome d'oxygène de la fonction éther. En effet, le cycle cyclopropanique a un pouvoir accepteur relativement limité et en tout cas plus faible que celui d'un alcène. De plus, dans les molécules considérées, le cycle est éloigné de la fonction hydroxyle et un autre groupement accepteur est placé entre eux.

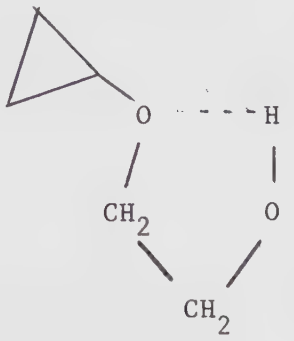


TABLEAU I : Constantes d'association apparentes du β hydroxy éthoxy-1 cyclopropane en solution dans le cyclohexane

X Titre macroscopique en moles pour 1000 g de solvant	x Titre effectif mesuré en moles pour 1000 g de solvant	K'
0,03427	0,02741	9,1
0,03635	0,02884	9,0
0,04960	0,03750	8,6
0,05477	0,04010	9,1
0,0555	0,04050	9,1
0,06480	0,04595	8,9
0,07060	0,04900	9,0
0,1018	0,06480	8,8
0,10330	0,06550	8,8
0,1147	0,07080	8,7
0,1299	0,07640	9,1
0,1512	0,0840	9,5

Valeur moyenne : K' = 9,0

Ecart type = ± 0,2

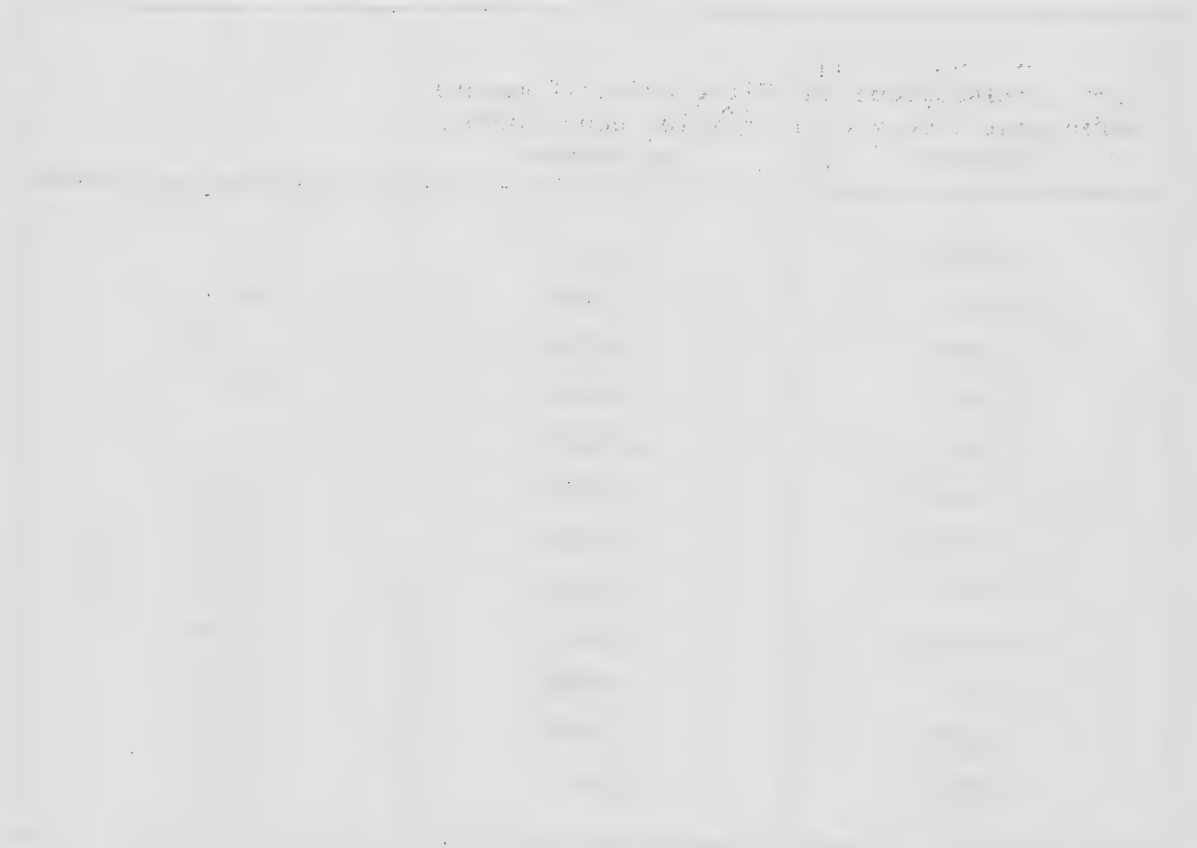


TABLEAU 1 : Constantes d'association apparentes du β hydroxy éthoxy-1 cyclopropane en solution dans le cyclohexane

X Titre macroscopique en moles pour 1000 g de solvant	x Titre effectif mesuré en moles pour 1000 g de solvant	K'
0,03427	0,02741	9,1
0,03635	0,02884	9,0
0,04960	0,03750	8,6
0,05477	0,04010	9,1
0,0555	0,04050	9,1
0,06480	0,04595	8,9
0,07060	0,04900	9,0
0,1018	0,06480	8,8
0,10330	0,06550	8,8
0,1147	0,07080	8,7
0,1299	0,07640	9,1
0,1512	0,0840	9,5

Valeur moyenne : K' = 9,0

Ecart type = ± 0,2

TABLEAU 2 : Constantes d'association apparentes du β hydroxy éthoxy-1 diméthyl-2,3 cyclopropane en solution dans le cyclohexane

X Titre macroscopique en moles pour 1000 g de solvant	x Titre effectif mesuré en moles pour 1000 g de solvant	K'
0,0250	0,0238	2,3
0,02998	0,02775	2,9
0,03189	0,0300	2
0,0363	0,0339	2
0,0402	0,0369	2,4
0,0424	0,0387	2,5
0,0465	0,0422	2,4
0,0472	0,0420	2,9
0,0497	0,044	2,9
0,0531	0,0460	3,3
0,0692	0,0585	3,1
0,07188	0,0601	3,2
0,1346	0,0987	3,7
0,1414	0,1023	3,7
0,15928	0,1121	3,7

TABLEAU 3 : Constantes d'association apparentes du β hydroxy éthoxy-1 éthyl-2 cyclopropane en solution dans le cyclohexane

X Titre macroscopique en moles pour 1000 g de solvant	x Titre effectif mesuré en moles pour 1000 g de solvant	K'
0,03267	0,0310	1,7
0,0329	0,0315	1,4
0,0399	0,0379	1,4
0,0567	0,0518	1,8
0,0607	0,0550	1,9
0,0785	0,0692	1,9
0,0790	0,0695	2
0,0871	0,0752	2,1
0,0995	0,0832	2,3
0,1034	0,0847	2,6
0,1059	0,0862	2,6
0,1210	0,0945	2,9
0,1277	0,0982	3
0,1334	0,1010	3,2
0,1693	0,1185	3,6

TABLEAU 3 : Constantes d'association apparentes du β hydroxy éthoxy-1 éthyl-2 cyclopropane en solution dans le cyclohexane

X Titre macroscopique en moles pour 1000 g de solvant	x Titre effectif mesuré en moles pour 1000 g de solvant	K'
0,03267	0,0310	1,7
0,0329	0,0315	1,4
0,0399	0,0379	1,4
0,0567	0,0518	1,8
0,0607	0,0550	1,9
0,0785	0,0692	1,9
0,0790	0,0695	2
0,0871	0,0752	2,1
0,0995	0,0832	2,3
0,1034	0,0847	2,6
0,1059	0,0862	2,6
0,1210	0,0945	2,9
0,1277	0,0982	3
0,1334	0,1010	3,2
0,1693	0,1185	3,6

TABLEAU 4 : Polymères représentatifs des variations des grandeurs expérimentales $\frac{\Delta T}{\lambda X} = f(X)$

β hydroxy ethoxy-1 cyclopropane

$$\frac{\Delta T}{\lambda X} = 0,97 - 5,88\ X + 36,62\ X^2 - 103,47\ X^3$$

écart type de l'estimation = $\pm\ 2,9\ 10^{-3}$
écart moyen de l'estimation : $\pm\ 8,6\ 10^{-4}$
écart type de la constante "a" = $\pm\ 1,5\ 10^{-2}$

β hydroxy ethoxy-1 diméthyl-2,3 cyclopropane

$$\frac{\Delta T}{\lambda X} = 1,06 - 4,06X + 11,58\ X^2$$

écart type de l'estimation = $\pm\ 8\ 10^{-3}$
écart moyen de l'estimation = $\pm\ 2,1\ 10^{-3}$
écart type de la constante "a" : $\pm\ 1,3\ 10^{-2}$

β hydroxy éthoxy-1 éthyl-2 cyclopropane

$$\frac{\Delta T}{\lambda X} = 1,02 - 1,95\ X$$

écart type de l'estimation = $\pm\ 7\ 10^{-3}$
écart moyen de l'estimation = $1,8\ 10^{-3}$
écart type de la constante "a" = $4,6\ 10^{-3}$

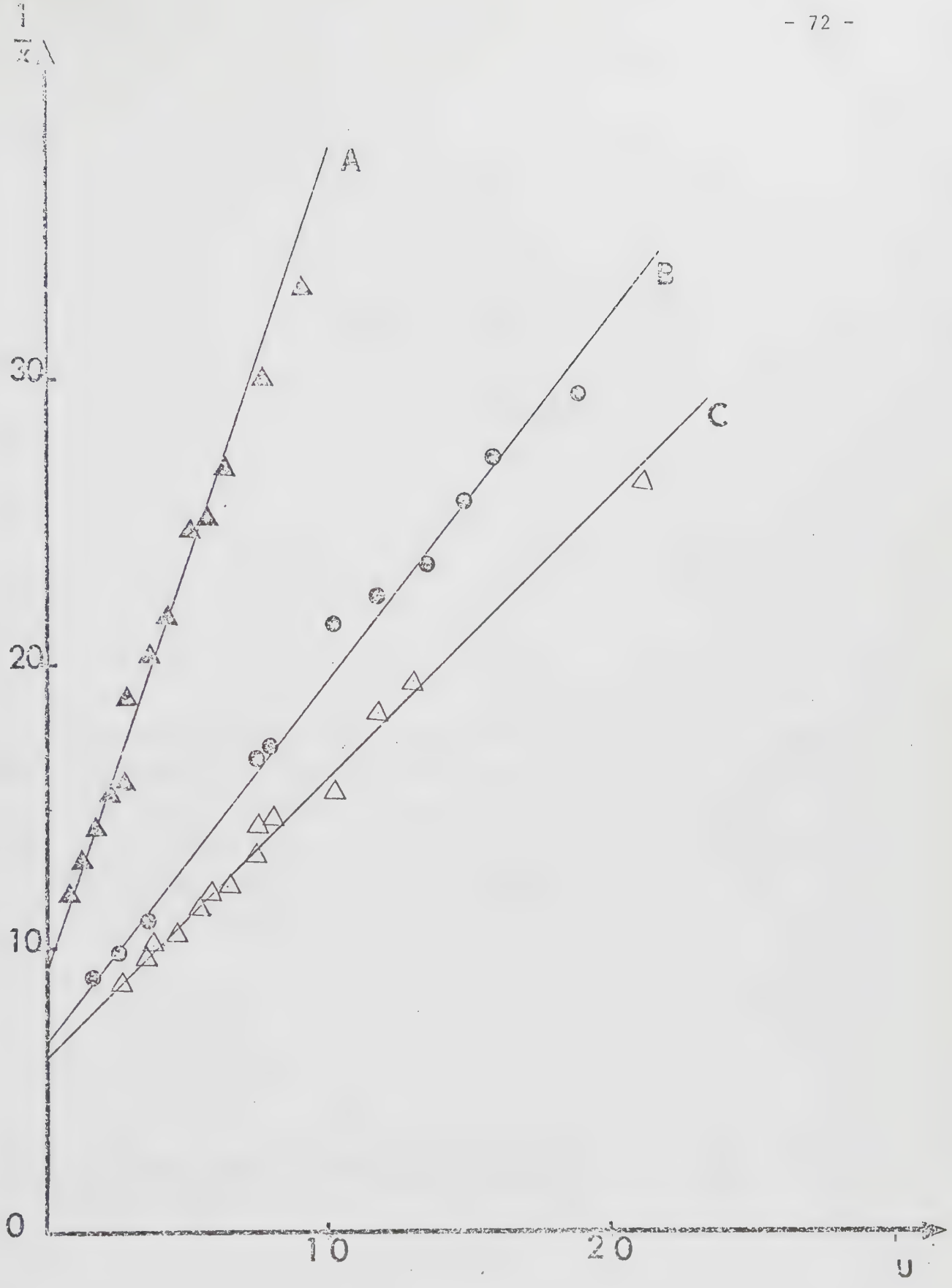


FIGURE 1

DETERMINATION DES CONSTANTES D'ASSOCIATION

C H A P I T R E V

REACTIVITE DES ETHERS CYCLOPROPANIQUES

Nous avons étudié l'action, sur le butoxy cyclopropane, du brome, de l'acide bromhydrique, des acides organiques et des dérivés organo-métalliques ainsi que son hydrolyse en milieu acide et basique. Malgré une grande stabilité des éthers cyclopropaniques, ces réactions nous ont permis de confirmer l'existence d'une certaine insaturation du cycle.

Les dérivés cyclopropaniques ont été très étudiés et certains d'entre eux sont aujourd'hui bien connus. Le cyclopropane lui-même est maintenant un produit commercial et les études qui le concernent sont aussi nombreuses que variées. Ses propriétés chimiques ont fait l'objet de nombreux travaux et, pour certains auteurs, sa réactivité a pu être comparée à celle d'un composé éthylénique. En effet, il se comporte souvent de la même manière, en particulier en additionnant le brome, réaction considérée comme caractéristique de la double liaison. Ce caractère a d'ailleurs été confirmé par les dérivés de type vinyl-cyclopropane considérés comme conjugués. Il faut cependant noter que certains auteurs ont introduit une nuance dans cette conception et pensent que si le cycle cyclopropanique transmet la conjugaison il n'y participe pas car il ne stabilise pas la molécule (66).

Un assez grand nombre de dérivés du cyclopropane ont été préparés et certains d'entre eux ont même fait l'objet de diverses études physico-chimiques. La mise en évidence de ce caractère insaturé suscite donc un certain desaccord entre auteurs (67) à (77). Certains d'entre eux vont même jusqu'à considérer le cycle comme un groupement alcoyle identique au groupement isopropyle par exemple (78).

Le problème du caractère éthylénique est donc très controversé et il nous a semblé intéressant d'étudier l'influence que pourraît avoir l'introduction d'un groupement alcoxy sur le cycle cyclopropanique. Cette influence est assez importante et assez profonde puisque le simple passage du cyclopropane au méthyl cyclopropane suffit pour faire évoluer de manière sensible l'hybridation du carbone substitué.

Cette différence d'hybridation entraîne une évolution dans le pourcentage de caractère s de la liaison C-C cyclopropanique donc une variation du caractère éthylénique du cycle.

Nous avons étudié l'action du brome, de l'acide bromhydrique, de l'eau, des acides organiques et des dérivés organométalliques sur le butoxy cyclopropane.

- Action du brome :

L'addition du brome en milieu tétrachlorure de carbone est très lente ; toutefois, la présence de lumière ultra-violette active fortement la réaction. On obtient le butoxy-1 dibromo-1,3 propane avec un rendement de 66 % en dérivé brut. Ce dernier est instable et s'abîme facilement :

$Eb_{0,05}$ = 68°C $\quad n_D^{24°C}$ = 1,5070

Analyse $C_7H_{14}OBr_2$ Calc. % C 30,68 H 5,15 Br 58,33
Tr. % 31,01 5,76 57,94

Spectre I.R. : 2950, 1160 et 1110 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 6 (1H, tr), 3,7 et 3,55 (4H, m et tr), 2,7 (2H, m), 1,5 (4H, m), 1 (3H, m).

- Action de l'acide bromhydrique :

On fait passer un courant d'acide bromhydrique sec dans l'éther cyclopropanique ; la température s'élève et on doit refroidir le mélange réactionnel. Par distillation, on isole le bromo-1 butoxy-1 propane, qui s'abîme même conservé au réfrigérateur :

Eb_{20} = 70-72°C $\quad n_D^{25°C}$ = 1,4474

Spectre I.R. : 2950, 1150 et 1100 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : 5,7 (1H, m), 3,55 (2H, tr), 2 (2H, qu), 1,45 (4H, m), 1 (6H, m).

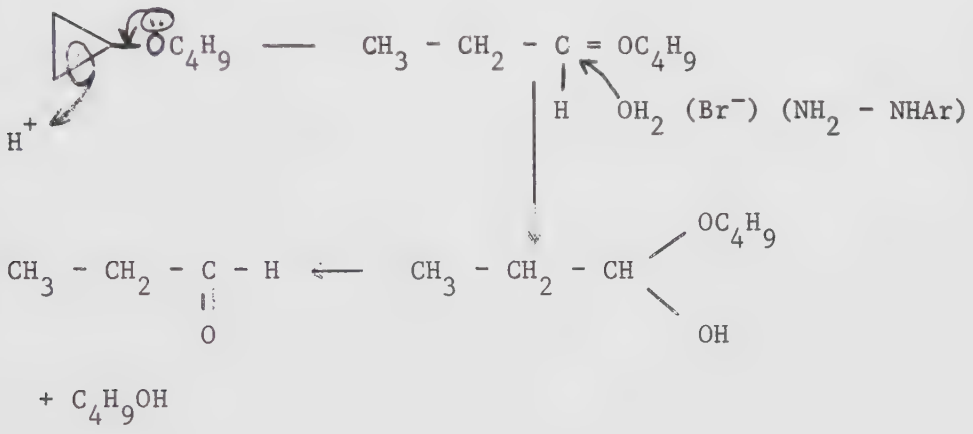
- Hydrolyse :

On vérifie par chromatographie en phase gazeuse et par spectrométrie infra-rouge que, même laissé plusieurs jours à reflux avec

une solution aqueuse de soude, le butoxy cyclopropane n'est pas attaqué.

Par contre, avec une solution d'acide sulfurique, la chromatographie permet de suivre l'évolution de la réaction. L'éther se coupe et on observe la formation de propionaldéhyde et de butanol. Cependant, la réaction est lente et, même après plusieurs jours, l'éther cyclopropanique n'a pas complètement disparu.

Cette coupure en milieu acide peut s'expliquer par l'attaque préliminaire du proton sur le cycle et la formation d'un hemiacétal instable qui se réarrange ensuite :



- Action de la dinitro-2,4 phényl hydrazine :

La réaction d'hydrolyse acide permet de comprendre la manière dont les éthers cyclopropaniques, sous l'action du réactif de BRADY, conduisent à des dinitro-2,4 phényl hydrazones (ce réactif est une solution alcoolique de dinitro-2,4 phényl hydrazine additionnée d'acide sulfurique).

Le point de fusion des dérivés obtenus pour plusieurs éthers est le même, 150°C, que celui de la dinitro-2,4 phényl hydrazone préparée à partir de la propionaldehyde.

A côté de ces réactions de coupure du cycle qui sont lentes et difficiles, on doit signaler que l'acide acétique, l'acide butyrique, le bromure d'éthyl magnésium dans l'éther et dans le toluène, le butyl lithium dans l'éther sont sans action sur le butoxy cyclopropane.

En conclusion, on peut dire que les éthers cyclopropaniques réagissent par l'intermédiaire du cycle sur les composés électrophiles. Mais, à côté de ces résultats qui confirment le caractère éthylénique du cycle, il faut noter la remarquable stabilité de ces dérivés du cyclopropane.

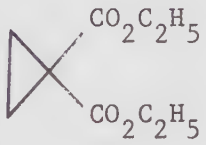
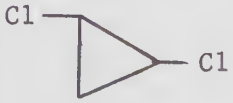
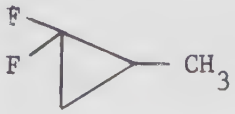
C_H_A_P_I_T_R_E VI

ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES ETHERS ET DES MERCAPTALS CYCLOPROPANIQUES

On a calculé les moments dipolaires des éthers et des mercaptals cyclopropaniques ; une comparaison avec les dérivés saturés correspondants et une étude vectorielle sommaire permettent de confirmer l'existence d'un certain caractère éthylénique du cycle.

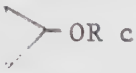
Les études diélectriques concernant le cyclopropane et ses dérivés alcoylés sont déjà fort anciennes. Et, quoique étudiés plus récemment, on connaît cependant un certain nombre de travaux portant sur les dérivés cyclopropaniques fonctionnels.

Nous avons rassemblé les principaux résultats dans le tableau suivant :

COMPOSE	μ (D)	REFERENCE
X = H	0	79
CH_3	0,14	80
C_2H_5	0,18	81
C_3H_7	0,75	82
NH_2	1,19	83
Cl	1,76	84, 85, 73
Br	1,69	85, 74, 84
C ≡ N	3,75	73
	2,40	86
	2,04	73
	1,18	84
	2,37	87
	2,07	78
- Br	2,03	
- OMe	2,19	

On peut constater que, si ces résultats sont nombreux, ni les éthers, ni les mercaptals cyclopropaniques n'ont été étudiés.

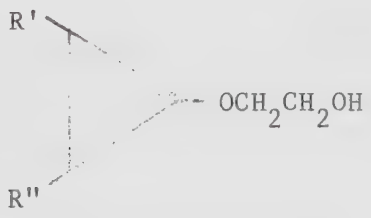
D'autre part, beaucoup de ces travaux débouchent sur une étude du caractère éthylénique de ces composés. Or nous avons pu constater que ce caractère reste encore fort controversé. C'est dans cette optique que nous nous sommes intéressés aux éthers et aux mercaptals cyclopropaniques.

Nous avons étudié les moments dipolaires de neuf éthers cyclopropaniques que nous avons classés en deux groupes. Dans les alcoxy cyclopropanes  c'est la chaîne aliphatique qui est variable :

$R = C_3H_7$, nC_4H_9, $-CH_2-CH-(CH_3)_2$, C_5H_{11}

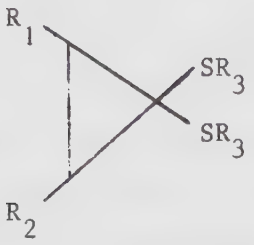
Dans les monoéthers du glycol et du cyclopropanol, par contre, c'est le cycle, ou plus exactement ses substituants, qui varie, la chaîne OCH_2-CH_2-OH restant, quant à elle, toujours identique. Ici, nous avons travaillé sur des dérivés pour lesquels les substituants R' et R" étaient les suivants :

R'	H	H	H	CH_3	CH_3
R"	H	CH_3	C_2H_5	CH_3	C_2H_5



les mercaptals étudiés sont au nombre de sept ; les valeurs de R_1, R_2 et R_3 sont les suivantes :

R_1	H	H	H	H	H	H	CH_3
R_2	H	H	H	H	CH_3	C_2H_5	C_2H_5
R_3	CH_3	C_2H_5	$CH(CH_3)_2$	C_4H_9	C_2H_5	CH_3	CH_3



Parmi les méthodes d'extrapolation utilisées pour le calcul du moment dipolaire (88) nous avons retenu celle préconisée par GUGGENHEIM (89) et SMITH (90).

Le moment dipolaire d'un soluté donné se calcule, dans ces conditions, au moyen de la relation suivante :

$$\mu = \sqrt{\frac{27KT}{4\pi N} \cdot \frac{M^2}{\rho_1(\varepsilon_1 + 2)^2}(a_\varepsilon - a_n)}$$

a_ε et a_n étant les coefficients angulaires des droites donnant les variations de ε_{12} et de n^2_{12} en fonction de la fraction massique du soluté W_2.

$$W_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$$

représente le rapport entre la masse du soluté et celle de la solution.

Les mesures ont été effectuées au moyen d'un dipolmètre DMO1 WTW et d'une cellule D.F.L.1 dont la capacité géométrique est d'environ 20 cm^3.

L'étalonnage et les mesures ont été réalisés avec une cellule fermée afin d'éviter toute évaporation qui pourrait entraîner une modification dans la concentration des solutions.

La cellule D.F.L.1 couvre un domaine de constantes diélectriques allant de 1 à 3,4. L'étalonnage a donc été successivement réalisé dans les domaines D_1 ($1 < \varepsilon < 2,4$) et D_2 ($2 < \varepsilon < 3,4$) de l'appareil avec les diélectriques suivants : air, n heptane, dioxanne-1,4, tétrachlorure de carbone et benzène dont la valeur de la constante diélectrique est bien connue. Ces différentes valeurs que nous avons rassemblées dans le tableau suivant nous ont permis de déterminer le rapport $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta S}$ entre les variations de la constante diélectrique et les variations des valeurs corrigées.

La valeur moyenne de la variation de ε par division de l'échelle de lecture est de $4,265\ 10^{-4}$.

DIELECTRIQUES	DOMAINE D_1		DOMAINE D_2		n_D à 25°C
	Déviations lues	Déviations corrigées	Déviations lues	Déviations corrigées	Références
Benzène	3298	3297,3	1205	1203,7	2,2727
C Cl_4	3227,5	3228,3	1122,8	1123	2,228
Dioxanne-1,4	3166,5	3166,5	1059,2	1059,2	2,209
n Heptane	2475,2	2474,8	368,8	370,3	1,917
air	284,5	385,9			1,0006

Pour les mesures réfractométriques, on utilise un réfractomètre de type Abbe O.P.L. à prisme interchangeable.

La valeur n_1 de l'indice de réfraction du solvant à 25°C est déterminée à partir de la courbe $n = f(T)$.

Pour chacun des composés étudiés, nous avons réalisé au moins trois solutions de concentration différente dans du benzène de masse volumique 0,87901.

Les résultats concernant ces solutions sont rassemblés dans les tableaux n° 5 à 20.

On remarquera la très grande homogénéité existant dans chacun des groupes et on notera qu'il existe pour le groupement - CH_2 - une contribution constante au moment électrique de la molécule, qui peut être estimée à 0,07D. Cette contribution est à rapprocher de celle précédemment rapportée par SMYTH (91) au sujet des alcoylmercaptans.

Ce résultat, particulièrement net dans l'étude des dérivés oxygénés est à rapprocher de certains travaux antérieurs dont ceux de MOORE et HOBBS (92) concernant le méthoxyéthane et ceux de HASSEL et UHL (93) BARCLAY et LE FEVRE (94) ou de ceux de SPURR et ZEITHIN (95) concernant l'éthoxyéthane. On doit souligner par ailleurs, et ce point est en accord avec le modèle vectoriel de la molécule, que le moment dipolaire des composés à chaînes ramifiées semble inférieur à celui de leurs homologues à chaînes droites.

Ceci est en accord avec les valeurs expérimentales de ROGERS (72) concernant les éthers vinylbutyliques et vinylisobutyliques ou encore avec les résultats rapportés par SMYTH (91) et qui concernent, eux le propanol et l'isopropanol.

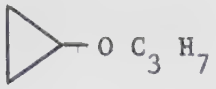
Dans le même ordre d'idées, on doit noter qu'à nombre égal d'atomes de carbone, le moment dipolaire des composés substitués sur deux atomes de carbone du cycle est sensiblement inférieur à celui des dérivés substitués en un seul point.

Cette remarque nous amène tout naturellement à parler du caractère éthylénique du cycle cyclopropanique. On peut penser, en effet, qu'une substitution va perturber ce caractère donc diminuer le moment électrique. De plus, la comparaison avec les moments dipolaires de certains dérivés saturés dont la formule est proche de celle des composés étudiés semble confirmer l'existence d'une insaturation : c'est ce qui ressort en particulier de la comparaison entre les valeurs du propoxy propane 1,13D (94) ou du propoxy butane 1,17D (95) avec le propoxy ou le butoxy cyclopropane 1,28 et 1,35D.

Ce résultat peut être confirmé par une étude vectorielle sommaire Nous avons estimé à 0,45D l'incrément du cycle cyclopropanique calculé à partir du chloro et de l'amino cyclopropane. A partir de cette valeur, on calcule le moment dipolaire du propoxy cyclopropane et on obtient 1,38D (valeur mesurée 1,28D) alors qu'un calcul mené en utilisant 0,1D conduit à la valeur 1,78D. D'autre part, il faut signaler que NISHIDA (78) a rassemblé les résultats expérimentaux de quelques dérivés du cyclopropane pour chiffrer l'incrément du radical cyclopropyl. La valeur qu'il obtient, 0,49D, est du même ordre que notre estimation.

La valeur du moment électrique due au groupement cyclopropyl ne peut donc pas être estimée à 0,1D, valeur que l'on prendrait si le cycle était équivalent à un groupement isopropyl. Cette valeur de l'incrément indique bien que le cycle dans les éthers cyclopropaniques se comporte en partie comme un dérivé insaturé.

TABLEAU 5



M = 100,162

	Solution A	Solution B	Solution C
m_1	35,7797	34,1898	30,7279
m_2	1,959	0,3552	5,8946
W_2	$51,91\ 10^{-3}$	$10,284\ 10^{-3}$	$160,96\ 10^{-3}$
n_{12}	1,49172	1,4962	1,4789
$n_{12}^2 - n_1^2$	$-\ 19,075\ 10^{-3}$	$-\ 5,704\ 10^{-3}$	$-\ 57,1586\ 10^{-3}$
Déviations D_1	3472,7	3338,3	3840,4
lues D_2	1380,9	1244	1745,8
Déviations D_1	3471,5	3339,4	3840,9
corrigées D_2	1380,9	1244,7	1746,7
$\Delta\varepsilon$ D_1	0,073358	0,01799	0,232
moyen D_2	0,075685	0,01749	0,231

$a_\varepsilon = 1,439$ $\quad a_n = -\ 0,360$ $\quad \mu^2 = 1,6484\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 1,284\ D$

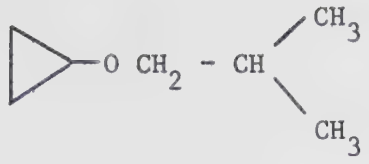
Ecarts Expérimentaux

$a_\varepsilon = 1,439$ $\quad a_n = -\ 0,368$ $\quad \mu^2 = 1,656\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 1,287\ D$

$a_\varepsilon = 1,439$ $\quad a_n = -\ 0,356$ $\quad \mu^2 = 1,6448\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 1,2825\ D$

$$\mu = 1,28 \pm 0,01\ D$$

TABLEAU 6



M = 114,189

	Solution A	Solution B	Solution C
m_1	32,2786	27,150	34,640
m_2	0,4199	0,1635	0,0455
W_2	$12,4619\ 10^{-3}$	$6,12\ 10^{-3}$	$1,33\ 10^{-3}$
n_{12}	1,4961	1,4968	1,4979
$n_{12}^2 - n_1^2$	$-\ 5,4\ 10^{-3}$	$-\ 2,7\ 10^{-3}$	$-\ 0,65\ 10^{-3}$
Déviations lues D_1	3331,9	3317,1	3301,5
D_2	1238,7	1222	1208,7
Déviations corrigées D_1	3331,1	3317,9	3301,5
D_2	1239,6	1222,1	1208,7
$\Delta\varepsilon$ D_1	0,01527	0,0083	0,002133
moyen D_2	0,01531	0,00785	0,001834

$a_\varepsilon = 1,260$ $\quad a_n = -\ 0,440$ $\quad \mu^2 = 1,7758\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 1,333\ D$

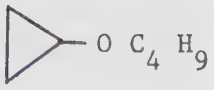
Ecarts Expérimentaux :

$a_\varepsilon = 1,225$ $\quad a_n = -\ 0,394$ $\quad \mu^2 = 1,6912\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 1,30\ D$

$a_\varepsilon = 1,315$ $\quad a_n = -\ 0,487$ $\quad \mu^2 = 1,8841\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 1,37\ D$

$$\mu = 1,33 \pm 0,03\ D$$

TABLEAU 7



$M = 114,189$

	Solution A	Solution B	Solution C
m_1	34,7626	51,9213	34,7191
m_2	3,8364	1,0642	7,7631
W_2	$99,39\ 10^{-3}$	$17,45\ 10^{-3}$	$182,7\ 10^{-3}$
n_{12}	1,4873	1,4955	1,4786
$n_{12}^2 - n_1^2$	$-\ 32,31\ 10^{-3}$	$-\ 7,57\ 10^{-3}$	$-\ 57,84\ 10^{-3}$
Déviations D_1	3629,8	3365,4	3910,8
lues D_2	1537,8	1273,35	1816,2
Déviations D_1	3630,1	3365,5	3910,6
corrigées D_2	1538,8	1272,8	1816,2
$\Delta\varepsilon$ D_1	0,141939	0,029089	0,26157
moyen D_2	0,142910	0,029171	0,26123

$a_\varepsilon = 1,425$ $\quad a_n = -\ 0,322$ $\quad \mu^2 = 1,8249\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 1,351\ D$

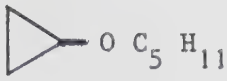
Ecarts Expérimentaux :

$a_\varepsilon = 1,430$ $\quad a_n = -\ 0,325$ $\quad \mu^2 = 1,8333\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 1,354\ D$

$a_\varepsilon = 1,425$ $\quad a_n = -\ 0,317$ $\quad \mu^2 = 1,843\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 1,36\ D$

$$\mu = 1,35 \pm 0,01\ D$$

TABLEAU 8



$M = 128,216$

	Solution A	Solution B	Solution C
m_1	35,099	42,740	34,3822
m_2	2,280	1,130	0,4056
W_2	$61,105\ 10^{-3}$	$26,40\ 10^{-3}$	$11,796\ 10^{-3}$
n_{12}	1,4906	1,49505	1,4966
$n_{12}^2 - n_1^2$	$-\ 22,4\ 10^{-3}$	$-\ 9,13\ 10^{-3}$	$-\ 4,492\ 10^{-3}$
Déviations lues D_1	3488	3377,5	3351
D_2	1396	1285,7	1241,9
Déviations corrigées D_1	3486,7	3377	3351,7
D_2	1396,2	1284,7	1242,7
$\Delta\varepsilon$ moyen D_1	0,0810	0,033992	0,0181
D_2	0,0825	0,034547	0,0167

$a_\varepsilon = 1,389$ $\quad a_n = -\ 0,370$ $\quad \mu^2 = 2,0632\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 1,4365\ D$

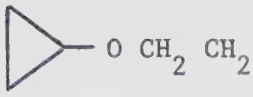
Ecarts Expérimentaux :

$a_\varepsilon = 1,349$ $\quad a_n = -\ 0,345$ $\quad \mu^2 = 1,98\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 1,41\ D$

$a_\varepsilon = 1,475$ $\quad a_n = -\ 0,382$ $\quad \mu^2 = 2,18\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 1,47\ D$

$$\mu = 1,44 \pm 0,03\ D$$

TABLEAU 9



M = 102,135

	Solution A	Solution B	Solution C
m_1	36,1225	41,0493	32,2653
m_2	5,3831	2,41	1,7285
W_2	$129,696\ 10^{-3}$	$58,7\ 10^{-3}$	$50,8475\ 10^{-3}$
n_{12}	1,4883	1,4935	1,494
$n_{12}^2 - n_1^2$	$-\ 29,28\ 10^{-3}$	$-\ 13,76\ 10^{-3}$	$-\ 12,3\ 10^{-3}$
Déviations D_1		3961	3866,3
lues D_2	2726,4	1869,2	1773,7
Déviations D_1		3961,2	3865,9
corrigées D_2	2726,9	1869	1773,4
Δε D_1		0,2831534	0,242508
moyen D_2	0,6496448	0,2837505	0,242977

$a_\varepsilon = 4,96$ $\quad a_n = -\ 0,230$ $\quad \mu^2 = 4,86.10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 2,20\ D$

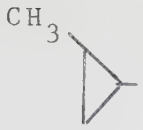
Ecarts Expérimentaux

$a_\varepsilon = 4,78$ $\quad a_n = -\ 0,2242$ $\quad \mu^2 = 4,67\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 2,16\ D$

$a_n = 5,01$ $\quad a_n = -\ 0,251$ $\quad \mu^2 = 4,92\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 2,22\ D$

$$\mu = 2,19 \pm 0,03\ D$$

TABLEAU 10



$O\ CH_2\ CH_2\ OH$ $\qquad M = 116,162$

	Solution A	Solution B	Solution C
m_1	35,347	35,2082	34,5329
m_2	4,9839	2,985	0,707
W_2	$140,999\ 10^{-3}$	$84,7812\ 10^{-3}$	$20,4709\ 10^{-3}$
n_{12}	1,4890	1,4924	1,4968
$n_{12}^2 - n_1^2$	$- 27.10^{-3}$	$- 17.10^{-3}$	$- 3,9\ 10^{-3}$
Déviations D_1		4016,5	3459,9
lues D_2	2360,6	1922,9	1366,9
Déviations D_1		4016,3	3460,1
corrigées D_2	2361,6	1923,1	1366,8
$\Delta\varepsilon$ D_1		0,3066535	0,0694343
Moyen D_2	0,493588	0,3067388	0,0695622

$a_\varepsilon = 3,57$ $\qquad a_n = - 0,196$ $\qquad \mu^2 = 4.10^{-36}\ D^2$ $\qquad \mu = 2\ D$

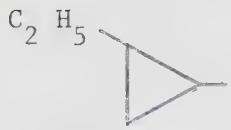
Ecarts expérimentaux :

$a_\varepsilon = 3,49$ $\qquad a_n = - 0,196$ $\qquad \mu^2 = 3,92\ 10^{-36}\ D^2$ $\qquad \mu = 1,98\ D$

$a_\varepsilon = 3,60$ $\qquad a_n = - 0,2$ $\qquad \mu = 4,05\ 10^{-36}\ D^2$ $\qquad \mu = 2,01\ D$

$$\mu = 2 \pm 0,02\ D$$

TABLEAU 11



C_2H_5 — O CH_2 CH_2 OH M = 130,199

	Solution A	Solution B	Solution C
m_1	34,2486	35,4845	35,0823
m_2	3,14215	1,55265	0,7473
W_2	$84,0354\ 10^{-3}$	$43,0847\ 10^{-3}$	$20,857\ 10^{-3}$
n_{12}	1,4921	1,4950	1,4967
$n_{12}^2 - n_1^2$	$-\ 16,9\ 10^{-3}$	$-\ 8,7\ 10^{-3}$	$-\ 4,2\ 10^{-3}$
Déviations lues D_1	3389,1	3636,6	3464,8
D_2	1896,6	1545,9	1374,8
Déviations corrigées D_1	3388,1	3627,1	3465,7
D_2	1895,5	1546,6	1374,8
$\Delta\varepsilon$ moyen D_1	0,2946262	0,1449247	0,0718226
D_2	0,2946262	0,1462468	0,0729741

$a_\varepsilon = 3,438$ $a_n = -\ 0,203$ $\mu^2 = 4,397\ 10^{-36}\ D^2$ $\mu = 2,083$ D

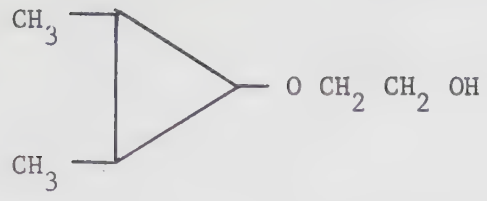
Ecarts expérimentaux ;

$a_\varepsilon = 3,50$ $a_n = -\ 0,201$ $\mu^2 = 4,408\ 10^{-36}\ D^2$ $\mu = 2,1$ D

$a_\varepsilon = 3,38$ $a_n = -\ 0,201$ $\mu^2 = 4,265\ 10^{-36}\ D^2$ $\mu = 2,065$ D

$\mu = 2,08 \pm 0,02$ D

TABLEAU 12



M = 130,199

	Solution A	Solution B	Solution C
m_1	32,9992	33,1142	34,4267
m_2	3,213	1,3431	0,94565
W_2	$88,727\ 10^{-3}$	$38,98\ 10^{-3}$	$26,73\ 10^{-3}$
n_{12}	1,4918	1,4953	1,4962
$n_{12}^2 - n_1^2$	$-\ 18,5\ 10^{-3}$	$-\ 8,1\ 10^{-3}$	$-\ 5,4\ 10^{-3}$
Déviations lues D_1	4004	3605,4	3507,2
D_2	1909,7	1513,5	1414,6
Déviations corrigées D_1	4003,3	3605,6	3506,6
D_2	1909,4	1513,2	1415,1
$\Delta\varepsilon$ moyen D_1	0,301109	0,13148995	0,08926645
D_2	0,300981	0,13200175	0,0901621

$a_\varepsilon = 3,349$ $\quad a_n = -\ 0,204$ $\quad \mu^2 = 4,232\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 2,06\ D$

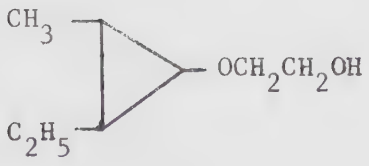
Ecarts expérimentaux :

$a_\varepsilon = 3,3945$ $\quad a_n = -\ 0,2085$ $\quad \mu^2 = 4,292\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 2,072\ D$

$a_\varepsilon = 3,3558$ $\quad a_n = -\ 0,2019$ $\quad \mu^2 = 4,238\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 2,057\ D$

$\mu = 2,06 \pm 0,01\ D$

TABLEAU 13



M = 144,236

	Solution A	Solution B	Solution C
m_1	45,9388	40,1617	34,4684
m_2	1,6464	1,0394	0,3644
W_2	$36,904\ 10^{-3}$	$25,227\ 10^{-3}$	$10,46\ 10^{-3}$
n_{12}	1,49505	1,49565	1,49665
$n_{12}^2 - n_1^2$	$-\ 6,73\ 10^{-3}$	$-\ 4,94\ 10^{-3}$	$-\ 1,95\ 10^{-3}$
Déviations lues D_1	3305,9	3248,4	3155,6
D_2	1203,5	1145,6	1051,8
Déviations corrigées D_1	3306	3248,4	3155,6
D_2	1203,3	1145,6	1051,9
$\Delta\varepsilon$ D_1	0,09572	0,06999	0,02854
moyen D_2	0,09611	0,07035	0,02849

$a_\varepsilon = 2,736$ $\quad a_n = -\ 0,183$ $\quad \mu^2 = 3,854\ 10^{-36}$ $\quad \mu = 1,964$ D

Ecarts expérimentaux :

$a_\varepsilon = 2,781$ $\quad a_n = -\ 0,195$ $\quad \mu^2 = 3,929\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 1,982$ D

$a_\varepsilon = 2,598$ $\quad a_n = -\ 0,182$ $\quad \mu^2 = 3,670\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 1,916$ D

$\mu = 1,96 \pm 0,02$ D

TABLEAU 14

M = 134,208

	Solution A	Solution B	Solution C
m_1	34,5315	34,955	33,3368
m_2	1,1871	1,062	0,6081
W_2	$33,24\ 10^{-3}$	$29,5\ 10^{-3}$	$17,9\ 10^{-3}$
n_{12}	1,4983	1,49825	1,4982
$n_{12}^2 - n_1^2$	$0,6\ 10^{-3}$	$0,5\ 10^{-3}$	$0,3\ 10^{-3}$
Déviations lues D_1	3327,4	3324,4	3315,1
D_2	1235,4	1232,8	1221,5
Déviations corrigées D_1	3328,1	3324,8	3315,1
D_2	1236,1	1233,2	1221,5
$\Delta\varepsilon$ moyen D_1	0,013136	0,01169	0,00759
D_2	0,013819	0,01258	0,00759

$a_\varepsilon = 0,414$ $\quad a_n = 0,017$ $\quad \mu^2 = 0,489\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 0,699\ D$

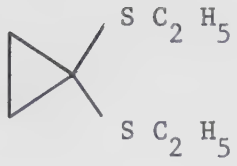
Ecarts Expérimentaux :

$a_\varepsilon = 0,424$ $\quad a_n = 0,0181$ $\quad \mu^2 = 0,499\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 0,7065\ D$

$a_\varepsilon = 0,406$ $\quad a_n = 0,0168$ $\quad \mu^2 = 0,478\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 0,692\ D$

$$\mu = 0,70 \pm 0,01\ D$$

TABLEAU 15



M = 162,240

	Solution A	Solution B	Solution C
m_1	34,9056	33,3375	34,4564
m_2	1,8033	1,196	0,6402
W_2	$49,124\ 10^{-3}$	$34,596\ 10^{-3}$	$17,8\ 10^{-3}$
n_{12}	1,4984	1,4983	1,4982
$n_{12}^2 - n_1^2$	$0,9\ 10^{-3}$	$0,6\ 10^{-3}$	$0,3\ 10^{-3}$
Déviations D_1	3336,8	3328,3	3312,6
lues D_2	1242,6	1232,6	1218,8
Déviations D_1	3337,9	3328,9	3312,5
corrigées D_2	1243,3	1233	1218,7
$\Delta\varepsilon$ D_1	0,0173	0,0135	0,00640
moyen D_2	0,0169	0,0125	0,00640

$a_\varepsilon = 0,358$ $a_n = 0,018$ $\mu^2 = 0,505\ 10^{-36}\ D^2$ $\mu = 0,71$ D

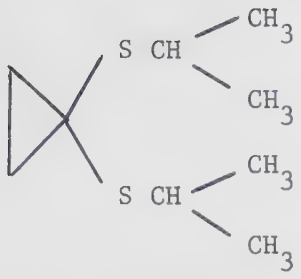
Ecarts Expérimentaux :

$a_\varepsilon = 0,372$ $a_n = 0,018$ $\mu^2 = 0,53\ 10^{-36}\ D^2$ $\mu = 0,728$ D

$a_\varepsilon = 0,348$ $a_n = 0,013$ $\mu^2 = 0,50\ 10^{-36}\ D^2$ $\mu = 0,706$ D

$\mu = 0,71 \pm 0,02$ D

TABLEAU 16



M = 190,272

	Solution A	Solution B	Solution C
m_1	35,6213	33,8108	35,8118
m_2	1,856	1,053	0,8122
W_2	$49,52\ 10^{-3}$	$30,2\ 10^{-3}$	$22,18\ 10^{-3}$
n_{12}	1,4979	1,49798	1,49802
$n_{12}^2 - n_1^2$	$-\ 0,6\ 10^{-3}$	$-\ 0,4\ 10^{-6}$	$-\ 0,24\ 10^{-3}$
Déviations lues D_1	3329,2	3318,3	3317,6
D_2	1235,1	1224,5	1220,1
Déviations corrigées D_1	3329,8	3318,5	3313,6
D_2	1235,6	1224,6	1220
$\Delta\varepsilon$ moyen D_1	0,01386	0,009042	0,006952
D_2	0,01361	0,008914	0,006952

$a_\varepsilon = 0,289$ $\quad a_n = -\ 0,0126$ $\quad \mu^2 = 0,5247\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 0,724\ D$

Ecarts Expérimentaux :

$a_\varepsilon = 0,278$ $\quad a_n = -\ 0,0108$ $\quad \mu^2 = 0,5011\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 0,708\ D$

$a_\varepsilon = 0,313$ $\quad a_n = -\ 0,0132$ $\quad \mu^2 = 0,5672\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 0,753\ D$

$$\mu = 0,73 \pm 0,02\ D$$

TABLEAU 17

M = 218,304

	Solution A	Solution B	Solution C
m_1	37,4466	30,4227	34,8942
m_2	1,5567	0,7748	0,5562
W_2	$39,9\ 10^{-3}$	$24,835\ 10^{-3}$	$15,69\ 10^{-3}$
n_{12}	1,49763	1,4978	1,4979
$n_{12}^2 - n_1^2$	$-\ 1,4\ 10^{-3}$	$-\ 0,9\ 10^{-3}$	$-\ 0,6\ 10^{-3}$
Déviations D_1	3330,4	3319,1	3311,5
lues D_2	1237,9	1226,3	1217,9
Déviations D_1	3331,1	3319,3	3311,5
lues D_2	1238,6	1226,5	1217,9
$\Delta\varepsilon$ D_1	0,014416	0,009383	0,00605
moyen D_2	0,014885	0,009724	0,00605

$a_\varepsilon = 0,370$ $\quad a_n = -\ 0,036$ $\quad \mu^2 = 0,811\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 0,90\ D$

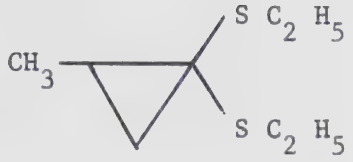
Ecarts Expérimentaux :

$a_\varepsilon = 0,367$ $\quad a_n = -\ 0,0353$ $\quad \mu^2 = 0,803\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 0,897\ D$

$a_\varepsilon = 0,382$ $\quad a_n = -\ 0,038$ $\quad \mu^2 = 0,839\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 0,916\ D$

$$\mu = 0,91 \pm 0,01\ D$$

TABLEAU 18



M = 176,256

	Solution A	Solution B	Solution C
m_1	36,1711	33,448	58,2004
m_2	2,0958	0,6825	0,4434
W_2	$54,77\ 10^{-3}$	$19,99\ 10^{-3}$	$7,56\ 10^{-3}$
n_{12}	1,4978	1,498	1,49806
$n_{12}^2 - n_1^2$	$-\ 0,9\ 10^{-3}$	$-\ 0,3\ 10^{-3}$	$-\ 1,2\ 10^{-4}$
Déviations lues D_1	3337,7	3314	3303,9
D_2	1244,7	1218,1	1210,5
Déviations corrigées D_1	3338,9	3314	3303,4
D_2	1245,3	1217,6	1210
$\Delta\varepsilon$ D_1	0,0184	0,00713	0,0026016
moyen D_2	0,0178	0,00678	0,0026870

$a_\varepsilon = 0,335$ $\quad a_n = 0,016$ $\quad \mu^2 = 0,566\ 10^{-36} D^2$ $\quad \mu = 0,753$ D

Ecarts Expérimentaux :

$a_\varepsilon = 0,330$ $\quad a_n = 0,015$ $\quad \mu^2 = 0,557\ 10^{-36} D^2$ $\quad \mu = 0,746$ D

$a_\varepsilon = 0,348$ $\quad a_n = 0,0164$ $\quad \mu^2 = 0,589\ 10^{-36} D^2$ $\quad \mu = 0,768$ D

$\mu = 0,76 \pm 0,01$ D

TABLEAU 19

M = 162,240

	Solution A	Solution B	Solution C
m_1	35,4113	33,6673	38,70626
m_2	0,276	0,0701	0,03509
W_2	$7,48\ 10^{-3}$	$2,078\ 10^{-3}$	$0,906\ 10^{-3}$
n_{12}	1,4977	1,49798	1,49806
$n_{12}^2 - n_1^2$	$-\ 1,2\ 10^{-3}$	$-\ 0,4\ 10^{-3}$	$-\ 1,2\ 10^{-4}$
Déviations lues D_1	3305,7	3300,4	3298,8
D_2	1212,4	1206,3	1205,1
Déviations corrigées D_1	3305,2	3299,9	3298,3
D_2	1212,4	1205,8	1204,6
$\Delta\varepsilon$ D_1	0,003280	0,001108	0,000383
moyen D_2	0,003284	0,000896	0,000383

$a_\varepsilon = 0,440$ $\quad a_n = 0,016$ $\quad \mu^2 = 0,6780\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 0,824\ D$

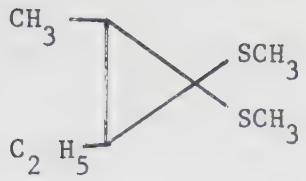
Ecarts Expérimentaux :

$a_\varepsilon = 0,434$ $\quad a_n = 0,011$ $\quad \mu^2 = 0,662\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 0,814\ D$

$a_\varepsilon = 0,451$ $\quad a_n = 0,019$ $\quad \mu^2 = 0,699\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 0,837\ D$

$$\mu = 0,83 \pm 0,01\ D$$

TABLEAU 20



M = 176,256

	Solution A	Solution B	Solution C
m_1	34,25045	37,5965	38,00165
m_2	0,3254	0,2037	0,0798
W_2	$9,41\ 10^{-3}$	$5,39\ 10^{-3}$	$2,1\ 10^{-3}$
n_{12}	1,4976	1,4977	1,4980
$n_{12}^2 - n_1^2$	$-\ 1,5\ 10^{-3}$	$-\ 0,84\ 10^{-3}$	$-\ 0,3\ 10^{-3}$
Déviations lues D_1	3309,4	3304	3300,8
D_2	1215,5	1210,4	1206,9
Déviations corrigées D_1	3309,1	3303,6	3300,3
D_2	1215,2	1210	1206,3
$\Delta\varepsilon$ D_1	0,004947	0,002865	0,00121
moyen D_2	0,004904	0,002875	0,00109

$a_\varepsilon = 0,520$ $\quad a_n = 0,0158$ $\quad \mu^2 = 0,865\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 0,93\ D$

Ecarts Expérimentaux :

$a_\varepsilon = 0,493$ $\quad a_n = 0,0131$ $\quad \mu^2 = 0,816\ A0^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 0,90\ D$

$a_\varepsilon = 0,534$ $\quad a_n = 0,0151$ $\quad \mu^2 = 0,885\ 10^{-36}\ D^2$ $\quad \mu = 0,94\ D$

$$\mu = 0,93 \pm 0,03\ D$$

C H A P I T R E VII

RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE ET LA REACTIVITE DES ETHERS CYCLOPROPANIQUES

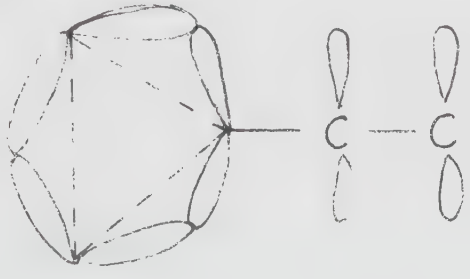
La structure électronique des éthers cyclopropaniques a été étudiée par la méthode C.N.D.O.2 ; la comparaison avec le cyclopropane montre l'évolution de la répartition électronique due à la substitution par un groupement éther. Un substituant alcoxy diminue le caractère p des liaisons carbone-carbone du cycle donc augmente sa stabilité.

De par sa structure même, le cyclopropane a souvent attiré l'attention des chercheurs et les études théoriques le concernant sont nombreuses. Différentes techniques ont été utilisées depuis les plus simples jusqu'aux méthodes ab initio (96) à (110).

Pour analyser les résultats et rendre compte des propriétés et de la réactivité du cyclopropane par rapport aux hydrocarbures saturés, on a utilisé deux modèles (111) SUGDEN et WALSH (112), (113) considéraient chaque atome de carbone comme hybridé en sp_2. Les liaisons carbone-carbone font chacune intervenir, par atome, une orbitale hybride sp_2 et une orbitale $2p_z$.

Cette représentation permet d'expliquer un certain nombre de propriétés du cycle et en particulier sa facilité à donner une "pseudo" conjugaison avec un système à électron π, ce dernier se plaçant dans un plan perpendiculaire à celui du cycle. Nous pouvons remarquer, de plus, qu'un état d'hybridation proche de sp_2 des orbitales entrant dans les liaisons carbone-hydrogène rend bien compte de la longueur de cette liaison (1,08Å) et de la valeur de l'angle H-C-H (118°). Ce modèle ne rend cependant pas bien compte de la réalité ; la densité électronique à l'intérieur du triangle formé par les trois carbones est en effet trop importante.

COULSON et MOFFITT (114) proposèrent alors un autre modèle que COULSON et GODWIN (115) perfectionnèrent en faisant intervenir le principe du recouvrement maximal des orbitales. Ici, les deux orbitales sp_2 et $2p_z$ assurant les liaisons carbone-carbone sont remplacées par deux hybrides sp_5 (1/6 de caractère s et 5/6 de caractère p) ; les orbitales assurant les liaisons carbone-hydrogène restant sp_2. On peut alors construire le modèle suivant :



Cette représentation implique donc des liaisons C-C "courbes", ce qui semble maintenant indiscutable. Ceci explique en particulier le fait que dans le cyclopropane comme dans le cyclobutane, la distance entre atomes est peu différente de celle dans le cyclohexane. Or, les énergies de liaison décroissent avec le nombre d'atomes de carbone (n = 6, 59Kc ; n = 4, 51Kc ; n = 3, 48Kc). Cette énergie est fonction de deux paramètres : la distance carbone-carbone et l'angle α défaut d'alignement des orbitales ; ici, l'augmentation de cet angle explique la diminution d'énergie dans cette série. COULSON et GODWIN ont d'ailleurs déterminé que la valeur optimale entre les deux orbitales pour assurer les liaisons du cycle était de 101°32' (115).

Les dérivés fonctionnels du cyclopropane ont été beaucoup moins étudiés et la seule étude concernant les éthers cyclopropaniques est celle de FROLOV, SHOSTAKOVSKI et KAGAN (116) qui donne les charges du méthoxy et du phénoxy cyclopropane obtenues par la méthode E.H.T. (117). Cette dernière utilise un opérateur hamiltonien monoélectronique qui n'explicite pas les interactions électroniques. Le jeu d'orbitales nécessaires à la combinaison linéaire est étendu à toute la couche de valence. La minimisation de l'énergie conduit au déterminant séculaire :

$$\left| H_{ij} - ES_{ij} \right| = 0$$

qu'il suffit de résoudre.

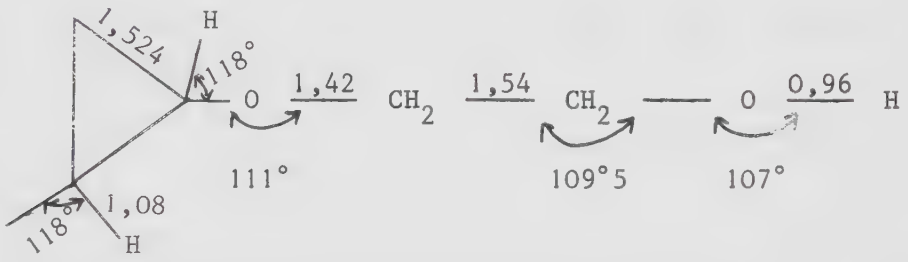
Pour cela on donne aux intégrales coulombiennes H_{ij} les valeurs du potentiel d'ionisation de l'atome pris dans son état de valence approprié. Les intégrales d'échange H_{ij} sont approximées par la formule de WOLFSBERG HELMHOLTZ :

$$H_{ij} = 0,5\ K\ (H_{ii} + H_{jj})\ S_{ij} \qquad \text{avec } K = 1,75$$

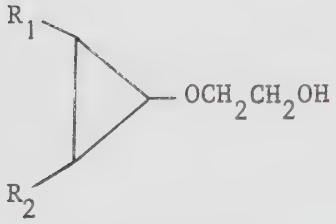
Les paramètres utilisés pour le calcul sont les suivants :

Atome	Orbitale atomique	Exposant de Slater	Intégrale Coulombienne (eV)
H	1s	1,2	- 13,60
C	2s	1,625	- 21,43
	2p	1,625	- 11,42
O	2s	2,275	- 35,30
	2p	2,275	- 17,76

Dans les calculs nous avons utilisé les longueurs de liaison et les angles suivants (118) :



Outre le cyclopropane lui-même (dérivé I) nous avons étudié le méthoxy et le propoxy cyclopropane (dérivés II et III) ainsi que plusieurs monoéthers du glycol et du cyclopropanol :



IV. $R_1 = R_2 = H$ V. $R_1 = H$ $R_2 = CH_3$

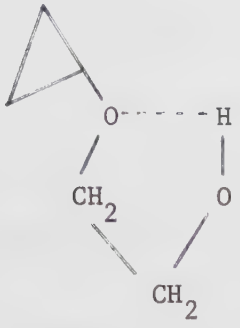
VI. $R_1 = H$ $R_2 = C_2H_5$ VII. $R_1 = R_2 = CH_3$

VIII. $R_1 = CH_3$ $R_2 = C_2H_5$

Mais les charges obtenues étant systématiquement surestimées, nous n'avons employé cette méthode que pour déterminer la plus stable parmi les conformations possibles.

Il apparaît que le modèle le plus stable énergétiquement est la forme A avec un retour de la chaîne éther alcool sur elle-même, ce qui de plus fait apparaître une liaison hydrogène intramoléculaire.

Forme A



E = - 822,9187 eV

C'est le modèle A que nous utiliserons dans notre étude selon la méthode C.N.D.O.2 de POPLE et SEGAL (119).

Les orbitales moléculaires sont des combinaisons linéaires des orbitales atomiques de valence :

$$\psi i = \sum_{\mu} C_{i\mu}\ \phi_{\mu}$$

où les $C_{i\mu}$ sont les vecteurs propres de la matrice d'HARTREE-FOCK dont les éléments sont :

$$F_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}\,(I_{\mu} + A_{\mu}) + \left[(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2}\,(P_{\mu\mu} - 1)\right]\ \gamma_{AA} + \sum_{B\neq A} (P_{BB} - Z_B)\ \gamma_{AB}$$

$$F_{\mu\nu} = \beta^{\circ}_{AB}\ S_{\mu\nu} - \frac{1}{2}\,P_{\mu\nu}\ \gamma_{AB}$$

où ϕ_{μ} et ϕ_{ν} appartiennent respectivement aux atomes A et B. La forme de $F_{\mu\mu}$ fait apparaître l'autocohérence : le premier terme est l'électronégativité d'orbitale selon MULLIKEN, I_{μ} étant le potentiel d'ionisation et A_{μ}

l'affinité électronique. Les termes suivants introduisent les modifications dues à la distribution de charge. Z_A est la charge de coeur de l'atome A.

Les éléments matriciels diagonaux :

$$P_{\mu\mu} = 2 \sum_{i}^{occ} C_{i\mu} \, C_{i\mu}$$

correspondent aux populations électroniques des orbitales atomiques ϕ_μ. Les éléments matriciels non diagonaux $P_{\mu\nu}$ représentent les indices de liaisons bien qu'on ne puisse les correler aux énergies de liaison que si μ et ν se rapportent à des atomes liés :

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i}^{occ} C_{i\mu} \, C_{i\nu}$$

P_{AA} est la charge totale sur l'atome A :

$$P_{AA} = \sum_{\mu \in A} P_{\mu\mu}$$

Les termes γ_{AB} qui représentent l'énergie moyenne de répulsion coulombienne entre un électron sur l'atome A et un électron sur l'atome B sont calculés analytiquement à partir des orbitales de valence s. Le terme β°_{AB} dépend seulement de la nature des atomes A et B. Les paramètres ont été choisis par POPLE et SEGAL de manière à reproduire les résultats obtenus par les calculs ab initio dans les petites molécules. Nous avons utilisés :

Atome	I_s	I_p	β°_A	Z_A	Exposant de Slater
H	- 7,176		- 9	1	1,2
C	- 14,051	- 5,572	- 21	4	1,625
O	- 25,39	- 9,111	- 31	6	2,275

Nous avons aussi mis en oeuvre la méthode C.N.D.O.2 modifiée par DEL BENE et JAFFE (120) bien que cette dernière soit surtout utilisée pour rendre compte des spectres ultra-violet. Les résultats obtenus sont d'ailleurs moins bons que ceux de la méthode originale de POPLE et SEGAL ; ils vont cependant dans le même sens et ne modifient pratiquement pas le profil électronique de la molécule obtenu précédemment.

Les différences entre ces deux versions de la méthode C.N.D.O.2 sont de deux types. Les paramètres servant au calcul de β°_{A} sont différents et les intégrales de recouvrement ne sont plus calculées analytiquement mais de manière semi empirique à partir du potentiel d'ionisation I_A et de l'affinité électronique A_A de l'orbitale p (sauf dans le cas de l'hydrogène).

$$\gamma_{AA} = I_A - A_A$$

Les valeurs de γ_{AB} sont obtenues à partir de la formule de NISHIMOTO-MATAGA (121) :

	H	C	O
β°_{A}	- 9	- 21	- 45
γ_{AB}	12,85	11,11	13,0

Enfin, dans le calcul des intégrales de résonance, β est différent selon qu'on a affaire à des orbitales σ ou π.

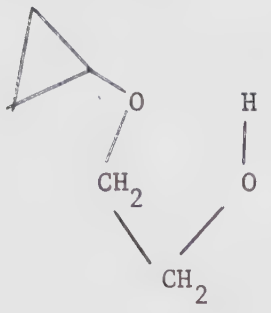
$$\beta^{\sigma}_{\mu\nu} = \beta^{\circ}_{AB} S$$

$$\beta^{\pi}_{\mu\nu} = K\beta^{\circ}_{AB} S \qquad \text{avec } K = 0,585$$

Dans le cas du monoéther du glycol et du cyclopropanol, une étude rapide de conformation permet de retrouver les résultats de la méthode E.H.T. : la forme A est bien la plus stable. De plus, elle fait apparaître une liaison hydrogène intramoléculaire. La stabilisation due

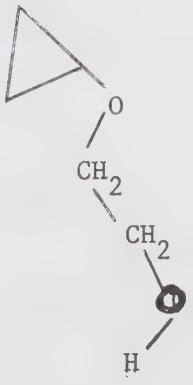
à cette liaison est de l'ordre de 7 Kc, valeur que l'on peut considérer comme tout à fait convenable. Il faut noter que son existence a été mise en évidence et vérifiée expérimentalement dans un chapitre précédent :

Forme A



E = - 2286,869 eV

Forme B



E = - 2286,604 eV

La confrontation avec les résultats expérimentaux montre que les valeurs des moments dipolaires calculés sont trop élevés. POPLE (122) estime que la non concordance de ces valeurs est due au fait qu'on fait intervenir dans le calcul du dipole électrique le produit de deux orbitales atomiques du même atome alors que ce produit est négligé partout ailleurs. Ainsi explique-t-il les valeurs trop élevées des moments dipolaires des dérivés oxygénés et en particulier des éthers et des alcools.

Cependant, en ce qui concerne les composés étudiés, une autre cause peut intervenir pour perturber la correspondance entre valeurs calculées et observées : en effet, la chaine éther-alcool peut prendre plusieurs conformations différentes qui changeront très sensiblement le moment dipolaire. Ainsi, pour le monoéther du glycol et du cyclopropanol, à côté de 3,74D pour le conformère A on trouve 3,22D pour le conformère B.

	Méthode de POPLE	Méthode de JAFFE	expérimental
II	1,82	2,01	
III	1,72	1,99	1,28
IV A	3,74	4,05	2,19
IV B	3,22		2,19
V	3,71	4,11	2,0
VI	3,57		2,08
VII	3,68	4,19	2,06
VIII	3,54		1,96

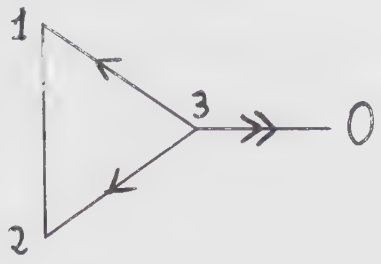
Ce problème se pose de manière moins aigue en ce qui concerne le calcul des charges nettes car les résultats obtenus pour les deux conformères A et B du composé IV sont très comparables.

Les charges nettes des différents atomes ont été rassemblées dans les tableaux 21 à 26 et il semble intéressant de regrouper les valeurs des charges des trois atomes de carbone du cycle dans les différents composés afin de les comparer à la valeur du cyclopropane lui-même (tableau 27).

On peut noter que les atomes de carbone du cycle sont légèrement négatifs, ce qui correspond bien aux résultats de la littérature (108), (110), (123). De plus, la substitution par un groupement méthyl ou éthyl diminue cette charge négative ; on retrouvera par contre une légère augmentation de la charge négative du carbone en β. Ce phénomène est moins marqué pour le substituant éthyl que pour le groupement méthyl.

D'autre part, par suite du caractère électronégatif de l'oxygène, le carbone en $\alpha(C_3)$ devient positif. La comparaison avec le cyclopropane met en évidence l'influence de la substitution par un groupement éther sur la répartition électronique.

On constate que les électrons se déplacent surtout du carbone 3 vers l'oxygène mais aussi de C_3 vers les autres atomes de carbone du cycle.



Cette répartition nous éclaire sur le sens du moment dipolaire du groupement cyclopropyl et concorde bien avec les résultats que nous avons retrouvés et utilisés dans le calcul vectoriel. Cette analyse des moments dipolaires en composantes de liaison peut être éclairée, au moins qualitativement, en introduisant les Indices de WIBERG qui sont la somme des carrés des populations électroniques $P_{\mu\nu}$ des orbitales μ et νde deux atomes liés A et B (124).

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu} P^2_{\mu\nu}$$

Dans le cas d'une liaison C-H le carré de la population électronique entre deux orbitales est lié à l'hybridation. C'est ainsi que $P^2_{1s(H) - 2s(C)}$ représente la participation du caractère s dans la liaison C-H et :

$$\sum_{p} P^2_{1s(H) - 2p(C)}$$

le caractère p. Ceci nous permet de déterminer facilement l'hybridation d'un carbone dans une liaison C-H.

Dans le cas d'une liaison entre atomes de la deuxième période, il y aura une participation 2s - 2s mais aussi 2s - 2p et 2p - 2p. Les caractères s et p ne peuvent pas être déduits quantitativement puisque tous deux sont inclus dans P_{s-p}.

Néanmoins, des comparaisons qualitatives pourront être effectuées dans le cas d'une série de molécules. C'est ainsi que nous

avons pu résumer nos résultats dans les tableaux 28 à 35.

Par rapport au cyclopropane, et pour les liaisons carbone-carbone du cycle, les indices de WIBERG augmentent pour tous les composés en ce qui concerne P_{2s-2s} ; l'autre facteur P_{2p-2p} diminue pour tous les dérivés et cette variation n'admet que très peu d'exceptions. Cette comparaison nous amène à penser que, puisque P_{2s-2s} augmente et P_{2p-2p} diminue, le pourcentage de caractère s dans les liaisons carbone-carbone du cycle augmente.

La réactivité du cycle cyclopropanique est liée à son caractère éthylénique et ce dernier sera d'autant moins important que les liaisons carbone-carbone du cycle auront un caractère s plus marqué.

On peut donc en déduire que les alcoxy cyclopropanes seront plus stables que le dérivé non substitué.

Cette représentation, quoique seulement qualitative, semble cependant intéressante car elle s'applique à une série de composés et rend bien compte de la liaison entre les atomes.

Une autre manière d'aborder la réactivité consiste à considérer cette dernière comme dépendant de l'hybridation des différents atomes constituant les sites réactifs de la molécule, donc le cycle.

S'appuyant sur les travaux de WIBERG, TRINDLE et SINANOGLU (125) ont précisé cette étude en ce qui concerne les liaisons entre atomes de la deuxième période. Ils définissent les quantités W_s, W_x, W_y et W_z pour l'atome A lié à l'atome B (sachant que $W_{\mu\nu} = P^2_{\mu\nu}$) :

$$W_s = W(2s_A - 2s_B) + W(2s_A - 2p_{xB}) + W(2s_A - 2p_{yB}) + W(2s_A - 2p_zB)$$

$$W_x = W(2p_{xA} - 2s_B) + W(2p_{xA} - 2p_{xB}) + W(2p_{xA} - 2p_{yB}) + W(2p_{xA} - 2p_{zB})$$

$$W_y = W(2p_{yA} - 2s_B) + W(2p_{yA} - 2p_{xB}) + W(2p_{yA} - 2p_{yB}) + W(2p_{yA} - 2p_{zB})$$

$$W_z = W(2p_{zA} - 2s_B) + W(2p_{zA} - 2p_{xB}) + W(2p_{zA} - 2p_{yB}) + W(2p_{zA} - 2p_{zB})$$

et le caractère p de l'orbitale hybride de A dirigée vers B est donné par :

$$X_p = \frac{W_x + W_y + W_z}{W_s + W_x + W_y + W_z}$$

Il est alors facile de déduire l'hybridation de cette orbitale. Nous avons d'ailleurs rassemblé dans les tableaux 36 à 43 les valeurs obtenues pour quelques uns de nos dérivés.

On constate que, pour le cyclopropane, les orbitales hybrides assurant les liaisons carbone-carbone sont de type sp^4. Ce résultat est en accord avec les calculs de la majorité des auteurs (126), (127) et les résultats de la R.M.N. du carbone 13.

Dans le cas des éthers, l'hybridation de ces orbitales est de type $sp^{3,66}$ donc leur pourcentage de caractère p diminue par rapport aux orbitales correspondantes du cyclopropane. Or, ces orbitales sont celles qui participent à la formation de la liaison carbone-carbone du cycle. Donc, comme avec les indices de WIBERG, la réactivité des éthers cyclopropaniques sera moins grande que celle du cyclopropane lui-même.

Les résultats des calculs théoriques peuvent être retrouvés au moyen d'une technique expérimentale : la résonance magnétique nucléaire du carbone 13. Cette méthode, quoique encore récente, a déjà fait l'objet de nombreux travaux concernant le cyclopropane et ses dérivés (128) à (137). Il est en effet possible de relier la constante de couplage de spin nucléaire $J_{^{13}C-H}$ entre un atome d'hydrogène et l'atome de carbone qui le porte à l'état d'hybridation de ce dernier (138), (139), (140).

En première approximation, cette constante de couplage est proportionnelle à ρ, pourcentage de caractère s de l'orbitale que ce carbone engage dans la liaison C-H :

$$J_{^{13}C-H} = 500\rho_{C-H}$$

(141), (142).

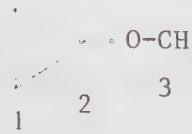
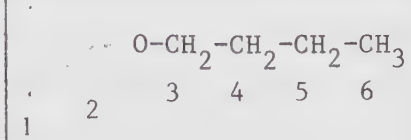
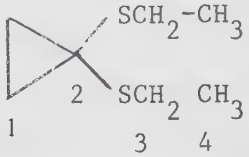
L'introduction d'un substituant électronégatif X et son effet sur les propriétés de la liaison a été étudiée par BENT (143) qui l'a relié à ρ et a proposé une règle qualitative. Selon lui, le remplacement de X par un autre substituant plus électronégatif entraîne une modification de l'hybridation tendant à augmenter le caractère s dans la liaison C-H voisine. Ceci est d'ailleurs confirmé par un certain nombre de valeurs expérimentales telles longueurs de liaisons, angles de liaisons, $J_{^{13}C-H}$.

Cette modification de l'hybridation entraîne aussi des conséquences sur le pourcentage ρ de caractère s des autres liaisons puisque pour les quatre orbitales du carbone (chacune engagée dans une liaison) la somme des quatre pourcentages ρ est égale à 1. Ainsi, si nous comparons le cyclopropane et un de ses dérivés alcoxylés, la variation $\Delta\rho$ sur ρ pour l'orbitale engagée dans la liaison C-H puis C-OR doit entraîner une variation $\frac{\Delta\rho}{3}$ pour les trois orbitales engagées dans les deux liaisons C-C du cycle et la liaison C-H.

Or, la R.M.N. du ^{13}C nous permet de déterminer cette variation $\frac{\Delta\rho}{3}$ en comparant les constantes de couplage $J_{^{13}C-H}$ dans le cyclopropane et son dérivé substitué. La valeur de $J_{^{13}C-H}$ dans le cyclopropane est mesurée dans la littérature à 162 c/s (111) et les valeurs que nous avons déterminées ont été rassemblées dans le dernier tableau.

On constate d'abord que les valeurs concernant les carbones des chaines linéaires sont conformes aux résultats attendus, mais surtout que la constante de couplage C_2-H passe de 162 c/s à 181,4 c/s

pour les deux alcoxy cyclopropanes. Cette variation correspond à $\frac{\Delta\rho}{3}$ et montre que le caractère s dans la liaison C-H, donc dans les deux liaisons C-C du cycle, augmente.

			
δ/CH_2I_2	57,08	57,48	71,66
C_1 $J_{13}C_o\text{-}H$	161,5	160,3	165
C_2	105,9 181,4	105,12 181,4	82,5
C_3	124,77 141,65	122,6 139,2	78,43 140
C_4	113,9 141,65	105,12 126,7	66,89 126,5
C_5		84,46 124,2	
C_6		66,27 124,2	

Ce dernier point est particulièrement important puisque nous avons vu que la réactivité du cycle est directement liée à son caractère éthylénique donc au pourcentage de caractère p de ses liaisons. Ce résultat allant dans le même sens que notre étude selon les indices de WIBERG,

nous permettra de déduire que les dérivés substitués seront plus stables que le cyclopropane lui-même.

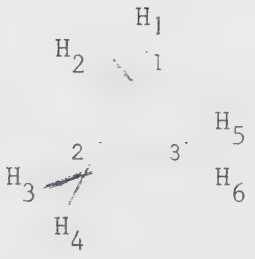
La Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13 permet donc de mettre en évidence expérimentalement une donnée caractéristique de la réactivité du cycle cyclopropanique : la constante de couplage $J_{^{13}C-H}$. Cette donnée nous permettra certainement de comparer et de classer la stabilité ou la réactivité des divers composés cyclopropaniques.

Les mesures des $J_{^{13}C-H}$ ont été réalisées par M. Roger GARNIER sur un appareil VARIAN HA100.

TABLEAU 21

CYCLOPROPANE

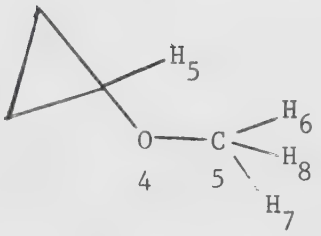
POPLE	DEL BENE - JAFFE
0,00731	0,02331
- 0,01462	- 0,04461



(I)

METHOXY CYCLOPROPANE

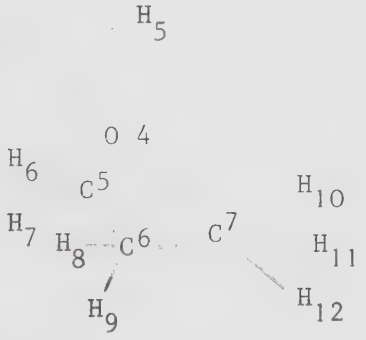
POPLE	DEL BENE - JAFFE
0,01106	0,01979
0,02107	0,02771
- 0,01467	0,03337
- 0,01548	0,02505
- 0,00953	0,02437
- 0,00953	0,02437
- 0,04024	- 0,04578
0,15035	0,06891
- 0,21833	- 0,22342
0,13341	0,04392



(II)

PROPOXY CYCLOPROPANE

POPLE	DEL BENE - JAFFE
0,00936	0,01758
0,01913	0,03333
- 0,00282	0,03685
- 0,02064	0,03014
- 0,00136	0,01094
0,02354	0,04421
0,00080	0,00765
0,00080	0,00765
- 0,04517	- 0,05353
0,14041	0,06628
- 0,22840	- 0,21708
0,15862	0,05869
- 0,00208	- 0,02235
- 0,01351	- 0,05882



(III)

TABLEAU 22

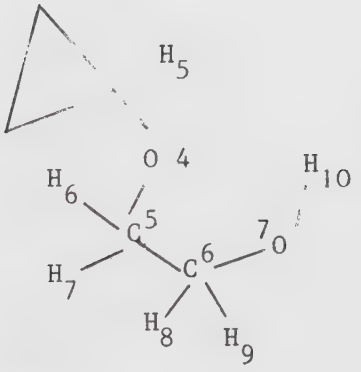
β HYDROXY, ETHOXY - CYCLOPROPANE (IV)

Forme A

Energie totale (POPLE)

- 2286,869 eV

POPLE	DEL BENE - JAFFE
0,01175	0,03326
0,02056	0,01889
0	0,03869
- 0,01394	0,03215
- 0,01274	0,02224
0,16602	0,15334
- 0,04443	- 0,05249
0,14410	0,06833
- 0,22650	- 0,21350
0,13190	0,06310
0,12730	0,06523
- 0,26521	- 0,28332



Forme B

Energie Totale

- 2286,604 eV

POPLE
0,01909
0,01123
- 0,00049
- 0,01330
- 0,00458
0,13939
- 0,04492
0,14272
- 0,22367
0,13258
0,13258
- 0,25082

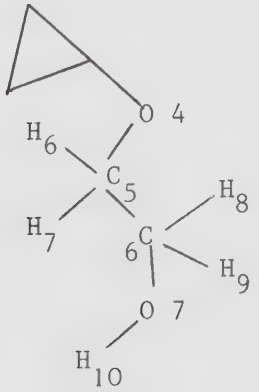
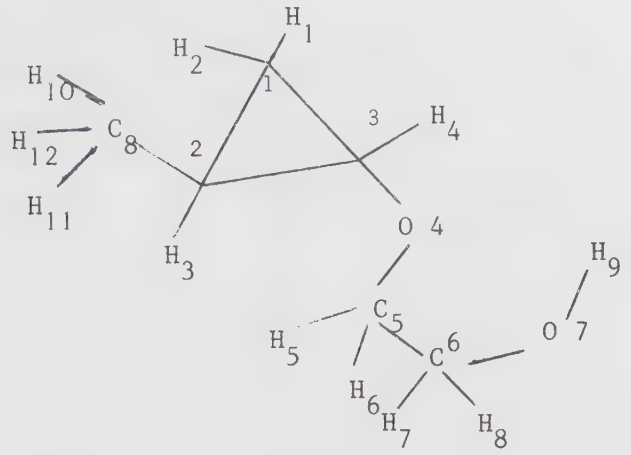


TABLEAU 23

METHYL-2 β HYDROXY, ETHOXY-1 CYCLOPROPANE

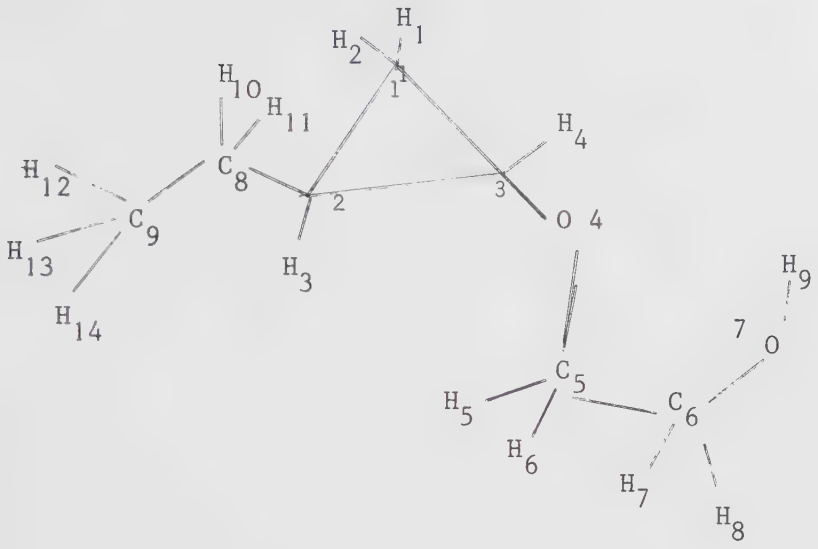


(V)

	POPLE	DEL BENE - JAFFE
H_1	0,01130	0,01838
H_2	0,01870	0,03079
H_3	0,01313	0,03173
H_4	0,00028	0,03823
H_5	- 0,01380	0,03227
H_6	- 0,01466	0,03170
H_7	- 0,01277	0,02218
H_8	- 0,01284	0,02207
H_9	0,16608	0,15339
H_{10}	0,00572	0,01726
H_{11}	- 0,00050	0,01575
H_{12}	0,00070	0,01494
C_1	- 0,05028	- 0,05680
C_2	- 0,00631	- 0,02506
C_3	0,13750	0,06308
O_4	- 0,22717	- 0,21478
C_5	0,13144	0,06288
C_6	0,12743	0,06513
O_7	- 0,26531	- 0,28344
C_8	- 0,00799	- 0,03971

TABLEAU 24

ETHYL-2 β HYDROXY ETHOXY-1 CYCLOPROPANE



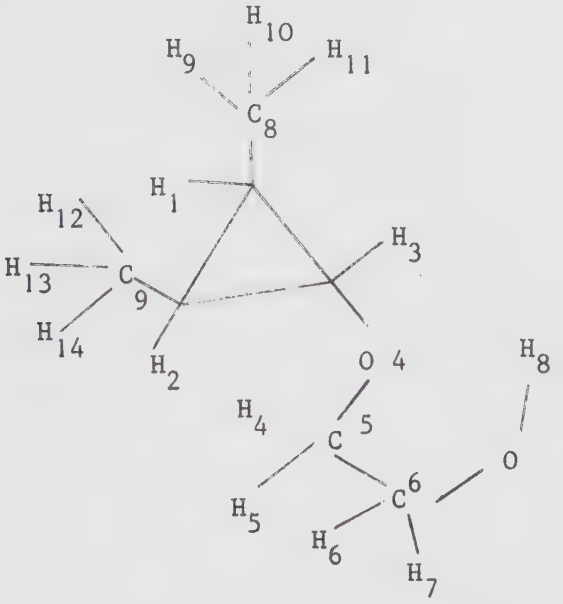
(VI)

Méthode de POPLE

H_1	0,01145	C_1	- 0,04998
H_2	0,01853	C_2	- 0,01170
H_3	0,01107	C_3	0,13802
H_4	0,00059	O_4	- 0,22732
H_5	- 0,01379	C_5	0,13147
H_6	- 0,01453	C_6	0,12741
H_7	- 0,01279	O_7	- 0,26534
H_8	- 0,01289	C_8	0,02374
H_9	0,16607	C_9	- 0,01089
H_{10}	- 0,00702		
H_{11}	- 0,00857		
H_{12}	- 0,00160		
H_{13}	0,00419		
H_{14}	0,00387		

TABLEAU 25

DIMETHYL-2,3 β HYDROXY, ETHOXY-1 CYCLOPROPANE

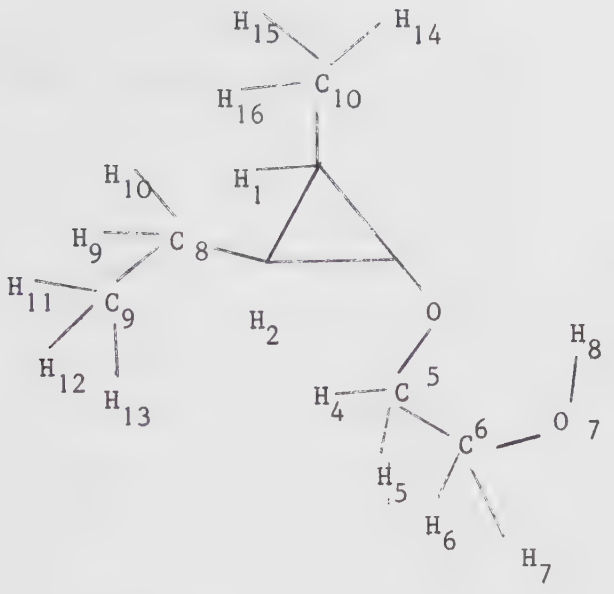


(VII)

	POPLE	DEL BENE - JAFFE
H_1	0,01195	0,02988
H_3	0,00030	0,03736
H_4	- 0,01457	0,03181
H_6	- 0,01288	0,02203
H_8	0,16614	0,15343
H_9	0,00847	0,02451
H_{10}	- 0,00093	0,01350
H_{11}	- 0,00016	0,01397
C_1	- 0,01269	- 0,02951
C_3	0,13072	0,05768
O_4	- 0,22783	- 0,21603
C_5	0,13100	0,06266
C_6	0,12756	0,06501
O_7	- 0,26542	- 0,28356
C_8	- 0,01043	- 0,04447

TABLEAU 26

METHYL-2, ETHYL-3, β HYDROXY ETHOXY-1 CYCLOPROPANE



(VIII)

Méthode de POPLE

H_1	0,01182	C_1	- 0,01253
H_2	0,00986	C_2	- 0,01813
H_3	0,00074	C_3	0,13115
H_4	- 0,01462	O_4	- 0,22802
H_5	- 0,01444	C_5	0,13104
H_6	- 0,01291	C_6	0,12753
H_7	- 0,01293	O_7	- 0,26545
H_8	0,16614	C_8	0,02202
H_9	- 0,00509	C_9	- 0,01102
H_{10}	- 0,00875	C_{10}	- 0,00916
H_{11}	- 0,00199		
H_{12}	0,00399		
H_{13}	0,00351		
H_{14}	0,00733		
H_{15}	- 0,00033		
H_{16}	0,00023		

TABLEAU 27

COMPARAISON DES CHARGES NETTES

Méthode de DEL BENE - JAFFE

omposé	C_1	C_2	C_3	O_4
I	- 0,04461	- 0,04461	- 0,04461	
II	- 0,04578	- 0,04578	0,06891	- 0,22342
III	- 0,05353	- 0,05353	0,06628	- 0,21708
IV	- 0,05249	- 0,05249	0,06835	- 0,21350
V	- 0,05680	- 0,02506	0,06308	- 0,21478
VII	- 0,02951	- 0,02954	0,05768	- 0,21603

Méthode de POPLE

omposé	C_1	C_2	C_3	O_4
I	- 0,01462	- 0,01462	- 0,01462	
II	- 0,04024	- 0,04024	0,15035	- 0,21833
III	- 0,04517	- 0,04517	0,14041	- 0,22840
IV	- 0,04443	- 0,04443	0,14410	- 0,22650
V	- 0,05028	- 0,00631	0,13750	- 0,22717
VII	- 0,01269	- 0,01269	0,13072	- 0,22783
VI	- 0,04998	- 0,01170	0,13802	- 0,22732
III	- 0,01253	- 0,01813	0,13115	- 0,22802

TABLEAU 28

CYCLOPROPANE

Méthode de POPLE

Liaison	Participation s-s	Participation s-p	Participation p-p	Indice de Wiberg
$H_1 - C_1$	0,29401	0,67571		0,96973
$C_1 - C_2$	0,04690	0,29935	0,63671	0,98295

Méthode de DEL BENE - JAFFE

$H_1 - C_1$	0,30019	0,69132		0,99151
$C_1 - C_2$	0,03572	0,31985	0,63333	0,98889

METHOXY CYCLOPROPANE

Méthode de POPLE

Liaison	Participation s-s	Participation s-p	Participation p-p	Indice de Wiberg
$H_1 - C_1$	0,29342	0,67628		0,96970
$H_2 - C_1$	0,29326	0,67639		0,96965
$H_5 - C_3$	0,31016	0,64962		0,95978
$H_6 - C_5$	0,25750	0,72527		0,98277
$H_7 - C_5$	0,26155	0,71913		0,98067
$C_1 - C_2$	0,04628	0,30291	0,62131	0,97051
$C_1 - C_3$	0,04937	0,30670	0,61842	0,97449
$C_3 - O_4$	0,04065	0,36794	0,55519	0,96378
$O_4 - C_5$	0,03422	0,34657	0,62918	1,00997

Méthode de DEL BENE - JAFFE

$H_1 - C_1$	0,29899	0,69282		0,99181
$H_2 - C_1$	0,30041	0,69067		0,99108
$H_5 - C_3$	0,31382	0,66888		0,98270
$H_6 - C_5$	0,25492	0,73589		0,99082
$H_7 - C_5$	0,25290	0,74094		0,99385
$C_1 - C_2$	0,03526	0,32396	0,62468	0,98391
$C_1 - C_3$	0,03759	0,31925	0,62268	0,97953
$C_3 - O_4$	0,05035	0,41759	0,52772	0,99567
$O_4 - C_5$	0,04380	0,39133	0,55659	0,99173

TABLEAU 29

PROPOXY CYCLOPROPANE

Méthode de DEL BENE - JAFFE

Liaison	Participation s-s	Participation s-p	Participation p-p	Indice de Wiberg
$H_1 - C_1$	0,29433	0,69591		0,99024
$H_2 - C_1$	0,29971	0,68230		0,98293
$H_5 - C_3$	0,31220	0,67373		0,98593
$H_6 - C_5$	0,24955	0,73198		0,98153
$H_8 - C_6$	0,24247	0,75053		0,99300
$H_{10} - C_7$	0,24875	0,72766		0,97641
$H_{11} - C_7$	0,24123	0,75433		0,99556
$C_1 - C_2$	0,03622	0,32161	0,62393	0,98176
$C_1 - C_3$	0,03933	0,32009	0,62024	0,97965
$C_3 - O_4$	0,05064	0,40569	0,53615	0,99248
$O_4 - C_5$	0,04728	0,38382	0,55385	0,98496
$C_5 - C_6$	0,05054	0,41029	0,53634	0,99718
$C_6 - C_7$	0,05159	0,41539	0,53905	1,00602

Méthode de POPLE

$H_1 - C_1$	0,28948	0,68002		0,96950
$H_2 - C_1$	0,29448	0,67322		0,96770
$H_5 - C_3$	0,31456	0,64542		0,95998
$H_6 - C_5$	0,24926	0,71378		0,96304
$H_8 - C_6$	0,23492	0,72846		0,96338
$H_{10} - C_7$	0,24611	0,72960		0,97571
$H_{11} - C_7$	0,23952	0,74130		0,98082
$C_1 - C_2$	0,04708	0,30118	0,62057	0,96882
$C_1 - C_3$	0,05005	0,30422	0,61963	0,97390
$C_3 - O_4$	0,03855	0,36563	0,56508	0,96926
$O_4 - C_5$	0,03729	0,33641	0,61038	0,98408
$C_5 - C_6$	0,06446	0,41192	0,54370	1,02008
$C_6 - C_7$	0,06165	0,40683	0,56365	1,03213

TABLEAU 30

β HYDROXY, ETHOXY - CYCLOPROPANE

Méthode de POPLE

Liaison	Participation s-s	Participation s-p	Participation p-p	Indice de Wiberg
$H_1 - C_1$	0,28984	0,67965		0,96949
$H_2 - C_1$	0,29447	0,67310		0,96758
$H_5 - C_3$	0,31570	0,64449		0,96019
$H_6 - C_5$	0,24937	0,71410		0,96347
$H_8 - C_6$	0,25407	0,71066		0,96473
$H_{10} - O_7$	0,16708	0,77611		0,94319
$C_1 - C_2$	0,04708	0,30078	0,62196	0,96983
$C_1 - C_3$	0,05009	0,30461	0,61925	0,97395
$C_3 - O_4$	0,03994	0,36700	0,55711	0,96405
$O_4 - C_5$	0,03730	0,33667	0,61189	0,98586
$C_5 - C_6$	0,06876	0,42321	0,53540	1,02736
$C_6 - O_7$	0,03517	0,33704	0,63456	1,00677

Méthode DEL BENE - JAFFE

$H_1 - C_1$	0,29465	0,69559		0,99024
$H_2 - C_1$	0,29959	0,68332		0,98291
$H_5 - C_3$	0,31279	0,67305		0,98585
$H_6 - C_5$	0,25013	0,73149		0,98162
$H_8 - C_6$	0,24994	0,74134		0,99128
$H_{10} - O_7$	0,23552	0,70776		0,94328
$C_1 - C_2$	0,03622	0,32154	0,62440	0,98216
$C_1 - C_3$	0,03937	0,32038	0,61991	0,97966
$C_3 - O_4$	0,05254	0,40690	0,53169	0,99113
$O_4 - C_5$	0,04694	0,38196	0,55600	0,98491
$C_5 - C_6$	0,05375	0,41234	0,53137	0,99746
$C_6 - O_7$	0,04396	0,37959	0,57146	0,99501

TABLEAU 31

METHYL-2 β HYDROXY, ETHOXY-1 CYCLOPROPANE

Méthode de POPLE

Liaison	Participation s-s	Participation s-p	Participation p-p	Indice de Wiberg
$H_1 - C_1$	0,29113	0,67994		0,97107
$H_2 - C_1$	0,29230	0,67610		0,96840
$H_3 - C_2$	0,28407	0,67211		0,95619
$H_4 - C_3$	0,31687	0,64440		0,96127
$H_5 - C_5$	0,24939	0,71406		0,96345
$H_6 - C_5$	0,24931	0,71431		0,96361
$H_7 - C_6$	0,25407	0,71065		0,96473
$H_8 - C_6$	0,25406	0,71066		0,96472
$H_9 - O_7$	0,16709	0,77606		0,94315
$H_{10} - C_8$	0,24697	0,73545		0,98242
$H_{11} - C_8$	0,24075	0,73837		0,97912
$H_{12} - C_8$	0,24063	0,73824		0,97887
$C_1 - C_2$	0,04591	0,29595	0,60945	0,95132
$C_1 - C_3$	0,04992	0,30591	0,61429	0,97013
$C_2 - C_3$	0,04878	0,29988	0,60679	0,95545
$C_2 - C_8$	0,07123	0,43309	0,52645	1,03077
$C_3 - O_4$	0,03955	0,36602	0,55883	0,96440
$O_4 - C_5$	0,03730	0,33675	0,61216	0,98621
$C_5 - C_6$	0,06876	0,42318	0,53542	1,02735
$C_6 - O_7$	0,03518	0,33705	0,63456	1,00678

TABLEAU 32

METHYL-2 β HYDROXY, ETHOXY-1 CYCLOPROPANE

Méthode de DEL BENE, JAFFE

iaison	Participation s-s	Participation s-p	Participation p-p	Indice de Wiberg
$H_1 - C_1$	0,29474	0,69465		0,98938
$H_2 - C_1$	0,29768	0,68500		0,98268
$H_3 - C_2$	0,29485	0,68398		0,97883
$H_4 - C_3$	0,31270	0,67233		0,98504
$H_5 - C_5$	0,25020	0,73147		0,98167
$H_6 - C_5$	0,25010	0,73152		0,98162
$H_7 - C_6$	0,24990	0,74128		0,99118
$H_8 - C_6$	0,24990	0,74142		0,99132
$H_9 - O_7$	0,23552	0,70762		0,94313
$H_{10} - C_8$	0,24880	0,74489		0,99369
$H_{11} - C_8$	0,24572	0,74719		0,99291
$H_{12} - C_8$	0,24542	0,74768		0,99311
$C_1 - C_2$	0,03640	0,31878	0,62262	0,97780
$C_1 - C_3$	0,03912	0,32195	0,61522	0,97630
$C_2 - C_3$	0,03944	0,31723	0,61852	0,97519
$C_3 - O_4$	0,05230	0,40601	0,53188	0,99029
$O_4 - C_5$	0,04691	0,38209	0,55604	0,98505
$C_5 - C_6$	0,00537	0,41221	0,53133	0,99728
$C_6 - O_7$	0,04397	0,37957	0,57143	0,99497
$C_2 - C_8$	0,06056	0,43996	0,50655	1,00707

TABLEAU 33

ETHYL-2 β HYDROXY, ETHOXY-1 CYCLOPROPANE

Méthode de POPLE

Liaison	Participation s-s	Participation s-p	Participation p-p	Indice de Wiberg
$H_1 - C_1$	0,29185	0,67903		0,97088
$H_2 - C_1$	0,29191	0,67616		0,96808
$H_3 - C_2$	0,28664	0,67146		0,95810
$H_4 - C_3$	0,31760	0,64349		0,96109
$H_5 - C_4$	0,24938	0,71407		0,96345
$H_6 - C_4$	0,24934	0,71430		0,96363
$H_7 - C_5$	0,25407	0,71066		0,96472
$H_8 - C_5$	0,25405	0,71067		0,96472
$H_9 - O_7$	0,16709	0,77606		0,94315
$H_{10} - C_8$	0,23632	0,72624		0,96257
$H_{11} - C_8$	0,23631	0,72590		0,96221
$H_{12} - C_9$	0,23807	0,74246		0,98053
$H_{13} - C_9$	0,24439	0,73582		0,98020
$C_1 - C_2$	0,04540	0,29544	0,61058	0,95142
$C_1 - C_3$	0,04976	0,30574	0,61765	0,97315
$C_2 - C_3$	0,04822	0,29953	0,60791	0,95565
$C_2 - C_8$	0,06885	0,42698	0,51158	1,00742
$C_3 - O_4$	0,03948	0,36568	0,55901	0,96417
$O_4 - C_5$	0,03731	0,33672	0,61214	0,98618
$C_5 - C_7$	0,06876	0,42319	0,53541	1,02735
$C_6 - O_7$	0,03518	0,33704	0,63455	1,00677
$C_8 - C_9$	0,06035	0,40848	0,56916	1,03799

TABLEAU 34

DIMETHYL-2,3 β HYDROXY, ETHOXY-1 CYCLOPROPANE

Méthode de POPLE

Liaison	Participation s-s	Participation s-p	Participation p-p	Indice de Wiberg
$H_1 - C_1$	0,28302	0,67406		0,95708
$H_3 - C_3$	0,31790	0,64436		0,96226
$H_4 - C_5$	0,24932	0,71426		0,96358
$H_6 - C_6$	0,25406	0,71066		0,96472
$H_8 - O_7$	0,16710	0,77601		0,94312
$H_9 - C_8$	0,24717	0,73334		0,98052
$H_{10} - C_8$	0,23946	0,73950		0,97896
$H_{11} - C_8$	0,24018	0,73859		0,97878
$C_1 - C_2$	0,04502	0,29050	0,59820	0,93372
$C_1 - C_3$	0,04850	0,30120	0,60199	0,95169
$C_1 - C_8$	0,07226	0,43293	0,52692	1,03211
$C_3 - O_4$	0,03920	0,36518	0,56018	0,96456
$O_4 - C_5$	0,03730	0,33684	0,61247	0,98661
$C_5 - C_6$	0,06876	0,42316	0,53543	1,02735
$C_6 - O_7$	0,03518	0,33706	0,63456	1,00679

Méthode de DEL BENE - JAFFE

$H_1 - C_1$	0,29376	0,68518		0,97894
$H_3 - C_3$	0,31259	0,67179		0,98438
$H_4 - C_5$	0,25010	0,73161		0,98171
$H_6 - C_6$	0,24990	0,74129		0,99119
$H_8 - O_7$	0,23552	0,70762		0,94313
$H_9 - C_8$	0,24830	0,73858		0,98688
$H_{10} - C_8$	0,24334	0,74887		0,99221
$H_{11} - C_8$	0,24512	0,74772		0,99285
$C_1 - C_2$	0,03640	0,31544	0,62169	0,97354
$C_2 - C_3$	0,03912	0,31910	0,61365	0,97187
$C_1 - C_8$	0,06150	0,43897	0,50582	1,00629
$C_3 - O_4$	0,05212	0,40527	0,53203	0,98943
$O_4 - C_5$	0,04691	0,38214	0,55622	0,98528
$C_5 - C_6$	0,05373	0,41221	0,53150	0,99745
$C_6 - O_7$	0,04397	0,37957	0,57143	0,99497

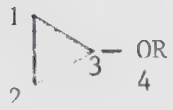
TABLEAU 35

METHYL-2 ETHYL-3 β HYDROXY; ETHOXY-1 CYCLOPROPANE

Méthode de Pople

Liaison	Participation s-s	Participation s-p	Participation p-p	Indice de Wiberg
$H_1 - C_1$	0,28262	0,67440		0,95702
$H_2 - C_2$	0,28533	0,67385		0,95917
$H_3 - C_3$	0,31874	0,64334		0,96208
$H_4 - C_5$	0,24930	0,71427		0,96357
$H_5 - C_5$	0,24935	0,71425		0,96360
$H_6 - C_6$	0,25405	0,71066		0,96471
$H_7 - C_6$	0,25405	0,71066		0,96471
$H_8 - O_7$	0,16710	0,77601		0,94311
$H_9 - C_8$	0,23597	0,72439		0,96306
$H_{10} - C_8$	0,23683	0,72522		0,96205
$H_{11} - C_9$	0,23809	0,74239		0,98048
$H_{12} - C_9$	0,24417	0,73593		0,98018
$H_{13} - C_9$	0,24442	0,73576		0,98018
$H_{14} - C_{10}$	0,24706	0,73441		0,98146
$H_{15} - C_{10}$	0,23970	0,73896		0,97866
$H_{16} - C_{10}$	0,24028	0,73804		0,97832
$C_1 - C_2$	0,04446	0,28993	0,59907	0,93346
$C_1 - C_3$	0,04843	0,30108	0,60499	0,95450
$C_1 - C_{10}$	0,07245	0,43287	0,52658	1,03190
$C_2 - C_3$	0,04804	0,30102	0,60265	0,95171
$C_2 - C_8$	0,06978	0,42696	0,51262	1,00935
$C_3 - O_4$	0,03912	0,36475	0,56048	0,96435
$O_4 - C_5$	0,03731	0,33681	0,61247	0,98660
$C_5 - C_6$	0,06876	0,42317	0,53543	1,02735
$C_6 - O_7$	0,03518	0,33705	0,63455	1,00679
$C_8 - C_9$	0,06008	0,40791	0,56995	1,03794

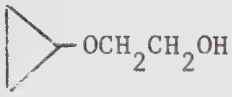
TABLEAU 36

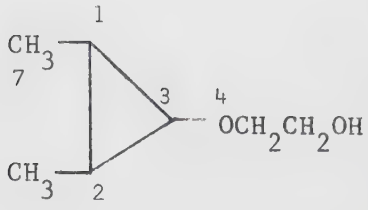


Méthode de Pople

		cyclopropane	méthoxycyclopropane	propoxycyclopropane
$C_1 - C_2$	W_s = 0,1965		0,1977	0,1977
	W_x = 0,5966		0,5967	0,5958
	W_y = 0,1663		0,1519	0,1515
	W_z = 0,0235		0,0240	0,0239
	X_p = 0,8000		0,7963	0,7959
	Hybridation	sp^4	$sp^{3,91}$	$sp^{3,90}$
$C_1 - C_3$	W_s		0,1939	0,1962
	W_x		0,0697	0,0701
	W_y		0,6886	0,6867
	W_z		0,0221	0,0209
	X_p		0,8009	0,7986
	Hybridation		$sp^{4,02}$	$sp^{3,96}$
$C_3 - C_1$	W_s		0,2114	0,2080
	W_x		0,4728	0,4735
	W_y		0,2679	0,2713
	W_z		0,0224	0,0209
	X_p		0,7830	0,7863
	Hybridation		$sp^{3,61}$	$sp^{3,68}$
$C_3 - O$	W_s		0,2494	0,2493
	W_x		0,0152	0,0163
	W_y		0,2130	0,2040
	W_z		0,4862	0,4997
	X_p		0,7412	0,7428
	Hybridation		$sp^{2,86}$	$sp^{2,89}$

TABLEAU 37

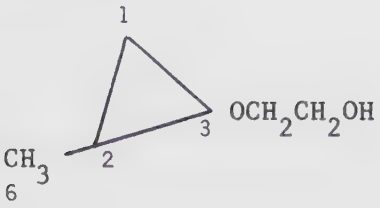




Méthode de POPLE

$C_1 - C_2$	$W_s = 0,1975$ $W_x = 0,5960$ $W_y = 0,1525$ $W_z = 0,0239$	$X_p = 0,7964$ $sp^{3,91}$		$W_s = 0,1903$ $W_x = 0,5818$ $W_y = 0,1435$ $W_z = 0,0182$	$X_p = 0,7962$ $sp^{3,91}$
$C_1 - C_3$	$W_s = 0,1958$ $W_x = 0,0700$ $W_y = 0,6872$ $W_z = 0,0210$	$X_p = 0,7990$ $sp^{3,98}$		$W_s = 0,1915$ $W_x = 0,0672$ $W_y = 0,6748$ $W_z = 0,0182$	$X_p = 0,7988$ $sp^{3,97}$
$C_1 - C_7$				$W_s = 0,3124$ $W_x = 0,1655$ $W_y = 0,0769$ $W_z = 0,4774$	$X_p = 0,6973$ $sp^{2,30}$
$C_3 - C_1$	$W_s = 0,2090$ $W_x = 0,4729$ $W_y = 0,2710$ $W_z = 0,0211$	$X_p = 0,7854$ $sp^{3,66}$		$W_s = 0,2067$ $W_x = 0,4594$ $W_y = 0,2674$ $W_z = 0,0181$	$X_p = 0,7828$ $sp^{3,60}$
$C_3 - O$	$W_s = 0,2462$ $W_x = 0,0158$ $W_y = 0,2032$ $W_z = 0,4988$	$X_p = 0,7446$ $sp^{2,92}$		$W_s = 0,2422$ $W_x = 0,0158$ $W_y = 0,2043$ $W_z = 0,5023$	$X_p = 0,7489$ $sp^{2,98}$

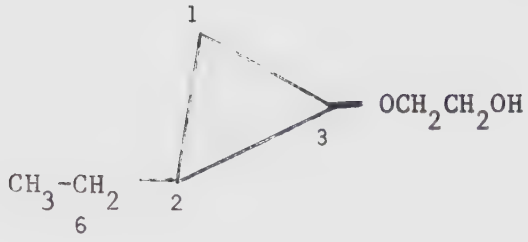
TABLEAU 38



Méthode de POPLE

$C_1 - C_2$	$W_s = 0,1947$	$X_p = 0,7953$		$C_1 - C_3$	$W_s = 0,1963$	$X_p = 0,7977$	
	$W_x = 0,5869$				$W_x = 0,0677$		
	$W_y = 0,1492$	$sp^{3,89}$			$W_y = 0,6855$	$sp^{3,94}$	
	$W_z = 0,0205$				$W_z = 0,0207$		
$C_2 - C_1$	$W_s = 0,1931$	$X_p = 0,7970$		$C_2 - C_3$	$W_s = 0,1912$	$X_p = 0,7999$	
	$W_x = 0,5913$				$W_x = 0,0693$		
	$W_y = 0,1464$	$sp^{3,93}$			$W_y = 0,6765$	$sp^{4,00}$	
	$W_z = 0,0206$				$W_z = 0,0184$		
$C_2 - C_6$	$W_s = 0,3118$	$X_p = 0,6975$		$C_3 - C_1$	$W_s = 0,2095$	$X_p = 0,7841$	
	$W_x = 0,1659$				$W_x = 0,4687$		
	$W_y = 0,0764$	$sp^{2,31}$			$W_y = 0,2713$	$sp^{3,63}$	
	$W_z = 0,4766$				$W_z = 0,0207$		
$C_3 - C_2$	$W_s = 0,2062$	$X_p = 0,7842$		$C_3 - O$	$W_s = 0,2441$	$X_p = 0,7469$	
	$W_x = 0,4637$				$W_x = 0,0159$		
	$W_y = 0,2672$	$sp^{3,64}$			$W_y = 0,2038$	$sp^{2,95}$	
	$W_z = 0,0184$				$W_z = 0,5007$		

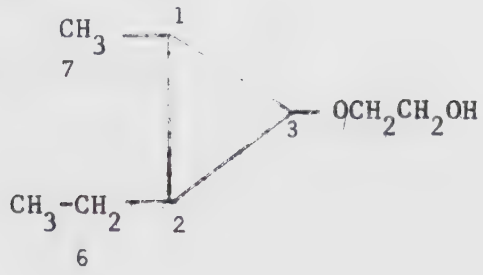
TABLEAU 39



Méthode de POPLE

$C_1 - C_2$	$W_s = 0,1951$ $W_x = 0,5868$ $W_y = 0,1489$ $W_z = 0,0207$	$X_p = 0,7950$ $sp^{3,87}$		$C_1 - C_3$	$W_s = 0,1961$ $W_x = 0,0697$ $W_y = 0,6866$ $W_z = 0,0207$	$X_p = 0,7985$ $sp^{3,96}$	
$C_2 - C_1$	$W_s = 0,1911$ $W_x = 0,5932$ $W_y = 0,1463$ $W_z = 0,0209$	$X_p = 0,7992$ $sp^{3,98}$		$C_2 - C_3$	$W_s = 0,1892$ $W_x = 0,0700$ $W_y = 0,6779$ $W_z = 0,0186$	$X_p = 0,8020$ $sp^{4,05}$	
$C_2 - C_6$	$W_s = 0,3069$ $W_x = 0,1568$ $W_y = 0,0713$ $W_z = 0,4725$	$X_p = 0,6954$ $sp^{2,28}$		$C_3 - C_1$	$W_s = 0,2092$ $W_x = 0,4718$ $W_y = 0,2714$ $W_z = 0,0208$	$X_p = 0,7850$ $sp^{3,65}$	
$C_3 - C_2$	$W_s = 0,2068$ $W_x = 0,4629$ $W_y = 0,2674$ $W_z = 0,0185$	$X_p = 0,7836$ $sp^{3,62}$		$C_3 - O$	$W_s = 0,2436$ $W_x = 0,0160$ $W_y = 0,2038$ $W_z = 0,5007$	$X_p = 0,7473$ $sp^{2,96}$	

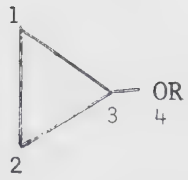
TABLEAU 40



Méthode de POPLE

$C_1 - C_2$	$W_s = 0,1907$ $W_x = 0,5813$ $W_y = 0,1432$ $W_z = 0,0184$	$X_p = 0,7957$ $sp^{3,89}$	$C_1 - C_3$	$W_s = 0,1915$ $W_x = 0,0690$ $W_y = 0,6758$ $W_z = 0,0182$	$X_p = 0,7994$ $sp^{3,98}$
$C_1 - C_8$	$W_s = 0,3129$ $W_x = 0,1649$ $W_y = 0,0772$ $W_z = 0,4771$	$X_p = 0,6968$ $sp^{2,30}$	$C_2 - C_1$	$W_s = 0,1881$ $W_x = 0,5836$ $W_y = 0,1434$ $W_z = 0,0184$	$X_p = 0,7985$ $sp^{3,96}$
$C_2 - C_3$	$W_s = 0,1898$ $W_x = 0,0678$ $W_y = 0,6756$ $W_z = 0,0183$	$X_p = 0,8005$ $sp^{4,01}$	$C_2 - C_6$	$W_s = 0,3077$ $W_x = 0,1564$ $W_y = 0,0723$ $W_z = 0,4731$	$X_p = 0,6952$ $sp^{2,28}$
$C_3 - C_1$	$W_s = 0,2064$ $W_x = 0,4624$ $W_y = 0,2676$ $W_z = 0,0182$	$X_p = 0,7839$ $sp^{3,63}$	$C_3 - C_2$	$W_s = 0,2072$ $W_x = 0,4585$ $W_y = 0,2677$ $W_z = 0,0183$	$X_p = 0,7823$ $sp^{3,59}$
$C_3 - O$	$W_s = 0,2417$ $W_x = 0,0159$ $W_y = 0,2045$ $W_z = 0,5023$	$X_p = 0,7494$ $sp^{2,99}$			

TABLEAU 41

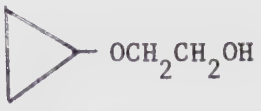


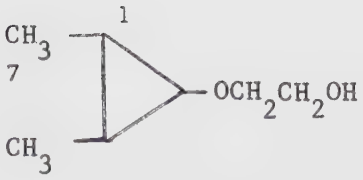
Méthode de DEL BENE et JAFFE

		Cyclopropane	Methoxy-cyclopropane	Propoxy-cyclopropane
$C_1 - C_2$	W_s	0,1957	0,1972	0,1970
	W_x	0,6581	0,6577	0,6574
	W_y	0,1303	0,1240	0,1224
	W_z	0,0049	0,0050	0,0049
	X_p	0,8021	0,7996	0,7993
	Hybridation	$sp^{4,05}$	$sp^{3,99}$	$sp^{3,98}$
$C_1 - C_3$	W_s		0,1922	0,1946
	W_x		0,0329	0,0325
	W_y		0,7505	0,7489
	W_z		0,0039	0,0037
	X_p		0,8038	0,8014
	Hybridation		$sp^{4,10}$	$sp^{4,04}$
$C_3 - C_1$	W_s		0,2022	0,2041
	W_x		0,4833	0,4833
	W_y		0,2899	0,2884
	W_z		0,0041	0,0038
	X_p		0,7936	0,7916
	Hybridation		$sp^{3,84}$	$sp^{3,80}$
$C_3 - O_4$	W_s		0,2711	0,2676
	W_x		0,0136	0,0145
	W_y		0,1992	0,2006
	W_z		0,5118	0,5097
	X_p		0,7277	0,7304
	Hybridation		$sp^{2,67}$	$sp^{2,71}$

TABLEAU 42

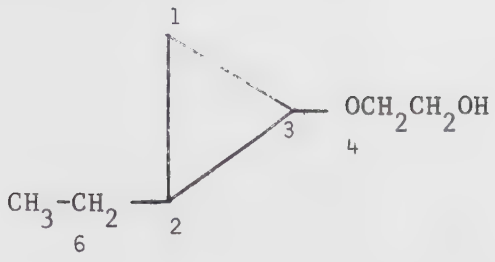
Méthode de DEL BENE et JAFFE





$C_1 - C_2$	W_s	0,1970	0,1941
	W_x	0,6576	0,6533
	W_y	0,1227	0,1217
	W_z	0,0049	0,0044
	X_p	0,7994	0,8006
	Hybridation	$sp^{3,99}$	$sp^{4,02}$
$C_1 - C_3$	W_s	0,1944	0,1927
	W_x	0,0324	0,0315
	W_y	0,7491	0,7443
	W_z	0,0037	0,0034
	X_p	0,8016	0,8017
	Hybridation	$sp^{4,04}$	$sp^{4,04}$
$C_3 - C_1$	W_s	0,2047	0,2046
	W_x	0,4831	0,4774
	W_y	0,2881	0,2863
	W_z	0,0038	0,0035
	X_p	0,7911	0,7895
	Hybridation	$sp^{3,79}$	$sp^{3,75}$
$C_3 - O_4$	W_s	0,2659	0,2632
	W_x	0,0143	0,0137
	W_y	0,2010	0,2021
	W_z	0,5098	0,5105
	X_p	0,7317	0,7340
	Hybridation	$sp^{2,73}$	$sp^{2,76}$
$C_1 - C_7$	W_s		0,3049
	W_x		0,1475
	W_y		0,0562
	W_z		0,4977
	X_p		0,6970
	Hybridation		$sp^{2,30}$

TABLEAU 43



Méthode de DEL BENE et JAFFE

$C_1 - C_2$	W_s	0,1967	$C_2 - C_1$	0,1949
	W_x	0,6536		0,6569
	W_y	0,1229		0,1214
	W_z	0,0046		0,0046
	X_p	0,7988		0,8007
	Hybridation	$sp^{3,97}$		$sp^{4,02}$
$C_1 - C_3$	W_s	0,1949	$C_2 - C_3$	0,1922
	W_x	0,0311		0,0328
	W_y	0,7467		0,7467
	W_z	0,0036		0,0035
	X_p	0,8004		0,8029
	Hybridation	$sp^{4,01}$		$sp^{4,07}$
$C_3 - C_1$	W_s	0,2053	$C_3 - C_2$	0,2040
	W_x	0,4791		0,4814
	W_y	0,2882		0,2862
	W_z	0,0037		0,0036
	X_p	0,7897		0,7908
	Hybridation	$sp^{3,76}$		$sp^{3,78}$
$C_3 - O_4$	W_s	0,2645	$C_2 - C_6$	0,3050
	W_x	0,0140		0,1477
	W_y	0,2015		0,0562
	W_z	0,5103		0,4982
	X_p	0,7329		0,6972
	Hybridation	$sp^{2,74}$		$sp^{2,30}$

BIBLIOGRAPHIE

1. J.C. KRANTZ Jr, U.S. 2, 330, 979
2. F.S. BRIDSON-JONES, J. Chem. Soc., 1951, 2999
3. U. SCHOLLPKOFF et al, Angew.Chem., 1961, 73, 27 et 765 ; 1963, 75, 670 ; 1965, 77, 262, Ber 1963, 96, 2266 ; 1965, 98, 2221
4. I. TABUSHI, K. TAKAGI, R. ODA, Nippon Zagaku Zasshi, 1964, 85, 302 ; Chem. Abstr. 1964, 61, 13226
5. D.T. LONGONE, A.H. MILLER, Tetrahedron, 1967, 49, 4941
6. C. FEUGEAS, J.P. GALY, C.R. Acad. Sci., série C, 226, 1175
7. C.H. DE PUY et al, J. Amer. Chem. Soc.,1970, 92, 4008
8. C.H. DE PUY et al, J. Org. Chem., 1964, 29, 2813
9. J.K. MAGRANE, D.L. COTTLE, J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 484
10. P. MAITTE, A. FONTAINE, A. JOLIVET, Bull. Soc. Chim., 1963, 1445
11. P.S. VENKATARAMANI, W. REUSH, Tetrahedron letters, 1968, 51, 5283
12. D.T. LONGONE, W.D. WRIGHT, Tetrahedron letters, 1969, 33, 2858
13. R. GERDIL, Helv. Chim. Acta, 53, 8, 2100
14. H. NORMANT, C. FEUGEAS, Bull. Soc. Chim., 1963, 2568
15. H. HIBBERT, M.S. WHELEN, J. Amer. Chem. Soc., 1929, 51, 3115
16. J. CRAWFORD, D. KENYON, J. Chem. Soc., 1927, 399
17. C. DULLIERE, Bull. Soc. Chim., 1923 (4), 33, 1653
18. K. NUKADA, Spectrochim. Acta, 1962, 18, 745
19. B. WLADISLAW, A. GIORA, G. VICENTINI, Anais da Associacao Brasilaera de Quimica, 1965, 24 (1-4), 33
20. A.R. COLE, J. Chem. Soc., 1954, 3807
21. V.A. SLABEY, J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 3604
22. F.A. BOVEY, N.M.R. Data tables for organic compounds, volume 1, 165 (interscience publishers)
23. J.T. GRAGSON, K.W. GREENLEE, J.M. DERFER, C.E. BOORD, J. Org. Chem., 1955, 20, 275
24. J. WITZEMAN et al, Org. Synth., coll. vol. II, 137
25. O. WICHTERLE, I. VAVRECKA, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 1938, 10, 493 ; Chem. Abstr., 33, 1659
26. M.B. GREEN, W.J. HICKINBOTTOM, J. Chem. Soc., 1957, 3262
27. H.J. HAGEMEYER, U.S. 2, 639, 295, Chem. Abstr., 48, 3386d

28. V. GRIGNARD, P. ABELMANN, Bull. Soc. Chim., 1910 (4) 7, 642

29. E.S. SALMI, Ber 1938, 1803

30. J. COLONGE, Bull. Soc. Chim., 1936 (3), 2116

31. M.F. DULL, P.G. ABEND, J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 2588

32. R. GREWE, A. STRUVE, Ber 1963, 96, 2819

33. S.M. Mc ELVAIN, P.L. WEINA, J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 2588

34. U. SCHOLLPKOFF et al, Angew. Chem., 1963, 75 (15), 725 ; Ann. Chem., 1966, 694, 44

35. D. SEEBACH, N.R. JONES, E.J. COREY, J. Org. Chem., 1968, 33, 300

36. C. FEUGEAS, J.P. GALY, C.R. Acad. Sci., série C, 270, 2157

37. L. BRANDSMA, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1970, 89 (6), 593

38. GURNOS JONES, H.D. LAW, J. Chem. Soc., 1958, 3631

39. E. ROTHSTEIN, J. Chem. Soc., 1968, 6, 746 et 753

40. H.J. BOONSTRA, L.C. RINZEMA, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1960, 79, 962

41. H. GILMAN et al, J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 1499

42. J. WIEMANN, Relations entre la structure et les propriétés physiques (Masson Ed.), p. 334

43. S. OAE, W. TAGAKI, A. OHNO, Tetrahedron, 1964, 20 (1), 417 ; Chem. and Ind., 1962, 304

44. J.F. ARENS, M. FROELING, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1959, 78, 663 ; 1962, 81, 1009

45. W.E. TRUCE, F.E. ROBERTS, J. Org. Chem., 1963, 28, 961

46. R.B. WOODWARD, E.C. KORN, Org. Synthèses coll., vol. III, 413

47. G.B. PAYNE, J. Org. Chem., 1962, 27, 3819

48. S.L. BERNASCK, Org. Mass. Spectrom., 1970, 3, 127

49. F.W. Mc LAFFERTY, Anal. Chem., 1957, 29, 1782

50. C. DJERASSI, C. FENSELAU, J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 284 ; 1965, 87, 5747

51. M. KATOH, C. DJERASSI, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 731

52. M.L. DEEM, J. ROBOZ, Org. Mass. Spectrom., 1970, 3, 155

53. D.S. WEINBERG, C. STAFFORD, M.W. SCOGGINS, Org. Mass. Spectrom., 1969, 2, 567

54. P. NATALIS, Bull. Soc. Chim. Belges, 1964, 73, 560
P. NATALIS, J. LAUNE, Bull. Soc. Chim. Belges, 1964, 73, 944

55. Y. YOSHIDA, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 2279

56. O.M. IWAMURA, Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, 42 (7), 1986

57. S. WATANABE, Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, 44 (1), 204

58. P.R. SCHLEYER, L. JORIS, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 327

59. R. MEYER, J. METZGER, Bull. Soc. Chim., 1967, 1, 66

60. J. PRIGOGINE, R. DEFAY, Thermodynamique Chimique (Dunod Ed.), 1946, tome II, 308

61. J. BIAIS, J. DOS SANTOS, B. LEMANCEAU, J. Chim. Phys., 1970, 67, 806

62. R. MECKE, J. KEMPTER, Z. Phys. Chem., 1940, 1346, 229

63. R. MEYER, J. METZGER, Bull. Soc. Chim., 1967, 5, 1711

64. L. SAROLEA-MATHOT, Trans. Faraday Soc., 1953, 49, 8

65. N. AARON FLETCHER, C.A. HELLER, J. Phys. Chem., 1967, 71, 3742

66. E.N. TRACHTENBERG, G. ODIAN, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 4018

67. A.D. WALSH, Trans. Faraday Soc., 1949, 45, 179

68. C.A. COULSON, W.E. MOFFITT, Phil. Mag, 1949, 40, 1

69. J.P. FRIEND, B.P. DAILEY, J. Chem. Phys., 1958, 29, 577

70. R.G. PEWS, N.D. OJHA, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 5769

71. R.W. CROWES, J.C. DEVINS, J. Chem. Phys., 1960, 33, 413

72. M.T. ROGERS, J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 5244

73. M.T. ROGERS, J.D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 843

74. J.D. ROBERTS, V.C. CHAMBERS, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 5030

75. R.H. EASTMANN, J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 4115

76. R.H. EASTMANN, S.F. FREEMAN, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 6642

77. R. FUCHS, J.J. BLOOMFIELD, J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 3158

78. S. NISHIDA, I. MORITANI, T. SATO, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 6885

79. K.L. RAWASMANY, Proc. Ind. Acad. Sci., 1936, 4A, 108

80. R.G. FORD, R.A. BEAUDET, J. Chem. Phys., 1968, 48, 4671

81. A.E. VAN ARKEL, P. MEERBURG, C.R. VAN DEN HANDEL, Rec. Trav. Chim., 1942, 61, 767

82. J. BOESEKEN, H.V. TAKES, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1937, 56, 858

83. D.K. HENDRICKSEN, M.D. HARMONY, J. Chem. Phys., 1969, 51, 700

84. B.I. SPINRAD, J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 617

85. A.N. VERECHTCHAGUINE, S.G. VOULFSONE, Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Khim., 1968, 1974

86. W.L. PHALNIKAR, J. Univ. Bombay, 1942, 11 (3), 87 ; Chem. Abstr., 37, 3310

87. R.G. FORD, R.A. BEAUDET, J. Chem. Phys., 1968, 48, 1352

88. G. GILLI, F. PULIDORI, Annali dell'Universita di Ferrara, 1969, section V, vol. III, n° 1

89. E.A. GUGGENHEIM, Trans. Faraday Soc., 1949, 45, 714

90. J.W. SMITH, Trans. Faraday Soc., 1950, 46, 394

91. C.P. SMYTH, Dielectric behavior and structure, Mac Graw hill Book Co, New-York, 1955

92. E.M. MOORE, M.E. HOBBS, J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 411

93. O. HASSEL, A.H. UHL, Naturwiss, 1930, 18, 247

94. G.A. BARCLAY, R.J.W. LE FEVRE, J. Chem. Soc., 1952, 1643

95. R.A. SPURR, H. ZEITLIN, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 4832

96. R.D. BROWN, V.G. KRISHNA, J. Chem. Phys., 1966, 45, 1482

97. J.F. MUSIC, F.A. MATSEN, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 5256

98. D.T. CLARCK, Theoret. Chim. Acta, 1968, 10, 111

99. R. HOFFMANN, J. Chem. Phys., 1964, 40, 2480

100. T. YONEZA, K. SHIMIZU, H. KATO, Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, 40, 456

101. R.J. BUENKER, S.D. PEYERIMOFF, J. Physic. Chem., 1969, 73, 1299

102. E. KOCHANSKI, J.M. LEHN, Theoret. Chim. Acta, 1969, 14, 281

103. H. PREUSS, G. DIERCKSEN, Int. J. Quant. Chemistry, 1967, 1, 361

104. R. BONACCORSI, E. SEROCCO, J. TOMASI, J. Chem. Phys., 1970, 52, 5270

105. A. VEILLARD, G. DEL RE, Theoret. Chim. Acta, 1964, 2 (1), 55

106. B. TINLAND, J. Mol. Struct., 1971, 8 (3), 333

107. A.Y. MEYER, Theoret. Chim. Acta, 1971, 22 (3), 271

108. H. BASCH, M.B. ROBIN, N.A. KUEBLER, C. BAKER, D.W. TURNER, J. Chem. Phys., 1969, 51 (1), 52

109. S.J. CYVIN, Spectrochim. Acta, 1960, 16, 1421

110. M. RANDIC, Z. MAKSIC, Theoret. Chim. Acta, 1965, 3 (1), 59 ; J. Chem. Soc., 1965, 5621

111. W.A. BERNETT, J. Chem. Educ., 1967, 44, 17

112. T.M. SUGDEN, Nature, 1947, 160, 367

113. A.D. WALSH, Trans. Faraday Soc., 1949, 45, 179

114. C.A. COULSON, W.E. MOFFITT, J. Chem. Phys., 1947, 15, 151

115. C.A. COULSON, T.H. GOODWIN, J. Chem. Soc., 1962, 2851

116. U.L. FROLOV, S.M. SHOSTAKOVSKI, G.I. KAGAN, Teor. Eksp. Khim., 1969, 5 (2), 153

117. R. HOFFMANN, J. Chem. Phys., 1964, 40, 2745

118. Tables of interatomic distances and configurations in molecules and ions, the chemical society, London, 1958, special publication n° 11

119. J.A. POPLE, G.A. SEGAL, J. Chem. Phys., 1965, 43, 5136 ; 1966, 44, 3289

J.A. POPLE, D.P. SANTRY, G.A. SEGAL, J. Chem. Phys., 1965, 43, 5129

120. J. DEL BENE, H.H. JAFFE, J. Chem. Phys., 1968, 48, 1807

121. K. NISHIMOTO, N. MATAGA, Z. Phys. Chem., 1957, 12, 335

122. J.A. POPLE, M. GORDON, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89 (17), 4253

123. R.M. STEVENS, E. SWICKES, E.A. LAWS, W.N. LIPSCOMB, J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93 (11), 2603

124 K.B. WIBERG, 1968, 24, 1083

125. K. TRINDLE, O. SINAGOGLU, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91 (4), 853

126. M. RANDIC, J. Chem. Soc., 1965, 5621

127. L.L. INGRAHM, Steric Effects in organic chemistry (Newman M.S. Ed.), New-York, 1956, 479

128. K. MISLOW, Tetrahedron letters, 1964, 22, 1415

129. P.R. CERTAIN, V.S. WATTS, J.H. GOLDSTEIN, Theoret. Chim. Acta, 1964, 2(4), 324

130. K.M. GRECELY, R.W. GRECELY, J.H. GOLDSTEIN, J. Phys. Chem., 1970, 74 (13), 2680

131. P.H. WEINER, E.R. MALINOWSKI, J. Phys. Chem., 1967, 71 (9), 2791

132. G.E. MACIEL, G.B. SAVITSKY, J. Phys. Chem.,1965, 69, 3925

133. J.J. BURKE, P.C. LAUTERBUR, J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 1870

134. G.E. MACIEL, J. Phys. Chem., 1965, 69, 1947

135. K.W. GRECELY, V.S. WATTS, J.H. GOLDSTEIN, J. Mol. Spectrosc., 1969, 30, 184

136. G. SEHRUMPF, W. LUETTKE, Tetrahedron letters, 1969, 31, 2635

137. F.G. WEIGERT, J.D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 5962

138. N. MULLER, D.E. PRITCHARD, J. Chem. Phys., 1959, 31, 768 et 1471

139. J.N. SHOOLERY, J. Chem. Phys., 1959, 31, 1427

140. N. MULLER, J. Chem. Phys., 1965, 42, 4309

141. B. DISHLER, Z. Naturforsch, 1964, 19a, 887

142. E.R. MALINOWSKY, J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 4479

143. H.A. BENT, J. Chem. Educ., 1967, 44, 17